Einige Beiträge zur Kenntnis der Kinetik homogener Reaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Herman P. Meissner
aus West Hoboken (U. S. A.)

1938

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen

1. Gutachter: Professor Dr. H.-J. Schumacher.

2. Gutachter: Professor Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1938.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

EINIGE BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER KINETIK HOMOGENER REAKTIONEN

Seite

1. Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Tetrabrommethan in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff. 5

2. Der durch Chlor induzierte Zerfall von Diäthyläther . 16

3. Die Reaktion einiger Alkylhalogenide mit Halogenwasserstoffen. 39

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546424_0047

Teil 1:

Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Tetrabrommethan in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff.

Einleitung.

Es gibt eine große Anzahl von Oxydationsreaktionen, die bei niedriger Temperatur unter dem Einfluß des Lichts stattfinden. In Bezug auf den jeweiligen Primärprozeß kann man drei Klassen unterscheiden[1]).

Die erste Klasse zeichnet sich dadurch aus, daß der Sauerstoff Licht absorbiert und die dabei entstehenden Atome oder angeregten Moleküle mit der zu oxydierenden Substanz weiter reagieren.

Zur zweiten Klasse gehören die Reaktionen, in denen die zu oxydierende Substanz selbst das Licht absorbiert.

In der dritten Klasse faßt man endlich alle, als sensibilisierte Oxydationen bezeichneten, Reaktionen zusammen. In diesen wird das Licht von einer dritten, an der Reaktion nicht beteiligten Molekülart (z. B. von einem Halogen) absorbiert.

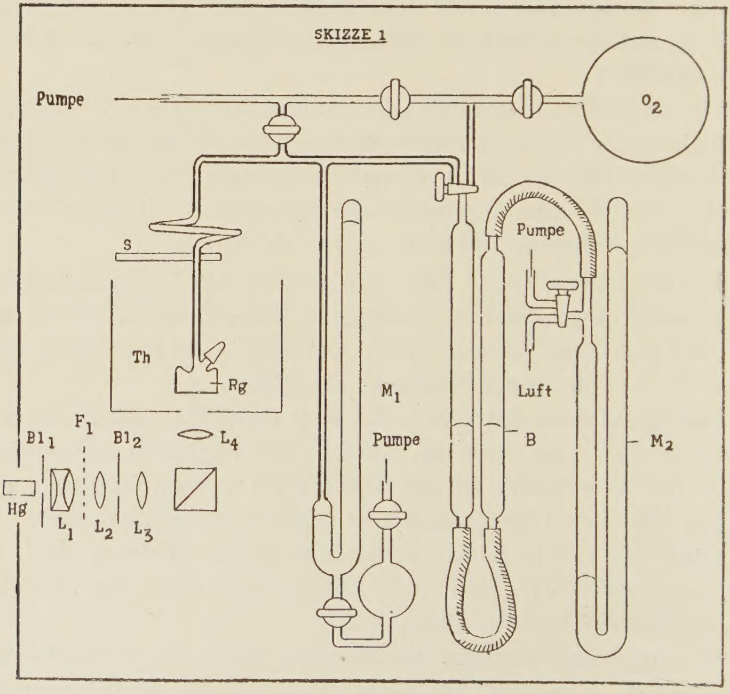
Die Reaktionen der ersten Art sind verhältnismäßig selten. da sie wegen der erst weit im Ultraviolett liegenden Absorptionsgebiete des Sauerstoffs, in der Natur nicht vorkommen und auch mit den üblichen Lichtquellen nur schwer zu erhalten sind.

Über die zweite Klasse liegen nur wenig Arbeiten vor. Die Rubrenoxydation[1])[2]) und die Aldehydoxydation im Licht[1])[3]) können hier erwähnt werden.

Häufiger sind dagegen die Arbeiten über die sensibilisierten Oxydationen (Klasse 3). Die bisher untersuchten Reaktionen sind häufig Kettenreaktionen mit einer Quanten-Ausbeute von 10^2 bis 10^4. Diese Arbeiten sind so zahlreich, daß es nicht möglich ist, auch nur die wichtigsten zu erwähnen. Die Auswertung der Versuche (soweit es sich um durch Halogen sensib. Oxydationen von Gasen handelt) zeigt, daß die bei der Lichtabsorption entstehen-

den Atome mit dem Kohlenwasserstoff Radikale bilden, die mit Sauerstoff über Peroxyde zum Endprodukt reagieren.

Da das vorliegende Material nur die Oxydation ungesättigter, oder nicht völlig halogenierter, gesättigter Kohlenwasserstoffe behandelt, bei denen die Radikalbildung einfach erklärt werden kann, schien die Untersuchung der sensibilisierten Oxydation eines völlig halogenierten gesättigten Kohlenwasserstoffes wünschenswert. Als eine der einfachsten Reaktionen dieser Art wurde in der vorliegenden Arbeit die bromsensibilisierte Oxydation von Tetrabrommethan in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht.



Apparat.

Die verwendete Apparatur wird durch Skizze 1, Seite 6, wiedergegeben. Von einer Quecksilberlampe Hg wurde durch geeignete Filter F, BG_{12} 1 mm und 2 mm (Schott u. Gen.), Licht der Wellenlänge 436 mμ ausgefiltert. Durch Blenden Bl und Linsen

L und ein Prisma wurde ein schwach konvergentes Lichtbündel in das Reaktionsgefäß Rg geschickt. Die Lichtintensität wurde von Zeit zu Zeit gemessen, und zwar mit einer Mollschen Flächenthermosäule und Spiegelgalvanometer. Geeicht wurde mit einer Kohlenfadenlampe des Bureau of Standards, Washington, D. C.

Rg besaß die aus der Zeichnung ersichtliche Form, es war etwa 4 cm breit und 3 cm hoch und besaß unten eine plane Wand, oben seitlich einen durch eine Schliffkappe verschließbaren Ansatz und nach oben eine Kapillare, die über eine Glasfeder mit dem Manometer M und der übrigen Apparatur in Berührung stand. An der Kapillare griff über einen Arm S eine Schüttelvorrichtung an, durch die das Gefäß in schnelle seitliche Schwingungen von geringer Amplitude gebracht werden konnte. Die Flüssigkeit im Innern des Gefäßes verspritzte zum Teil. Sie war daher stets gut durchgemischt und mit dem Gas über ihr, Sauerstoff, gesättigt.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß im Dunkeln durch den seitlichen Ansatz eine bestimmte Menge Lösung bekannter Konzentration von CBr_4 und Br_2 eingelassen wurde. Dann wurde das Gefäß in eine Kältemischung gebracht und die Luft mit der Diffusionspumpe abgepumpt. Hierauf wurde Sauerstoff eingelassen und das Gefäß auf Reaktionstemperatur gebracht. Der Sauerstoff ergab sich als Differenz aus dem Gesamtdruck und dem Dampfdruck der Lösung. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Wasserthermostaten, der unten ein Glasfenster besaß, und dessen Temperatur auf $\pm$ 0,02° konstant gehalten wurde.

Die beim Belichten einsetzende Reaktion

$$2\,CBr_4 + O_2 \longrightarrow 2\,COBr_2 + 2\,Br_2$$

verläuft unter Sauerstoff-Verbrauch, also Druckabnahme. Der Reaktionsverlauf wurde infolgedessen so verfolgt, daß die Zeit t gemessen wurde, innerhalb der eine bestimmte Menge von Sauerstoff verbraucht war. Es wurde also praktisch bei konstantem Druck gearbeitet.

Das Manometer M hatte die aus der Zeichnung ersichtliche Form. Es wurde so gearbeitet, daß das Quecksilber im linken Schenkel stets an derselben Stelle stand und zwar ziemlich weit

oben, um den schädlichen Raum möglichst klein zu gestalten. Der Stand des Meniscus wurde an einer Spiegelskala auf etwa $^1/_{25}$ mm genau abgelesen. Die Zimmertemperatur wurde möglichst konstant gehalten, um keine Fehler in der Ablesung zu bekommen. Es wurde nun mittels der Bürette B eine bestimmte Menge Sauerstoff von bekanntem Druck und bekannter Temperatur eingelassen. (Auf Normalbedingungen umgerechnet waren es im allgemeinen $^1/_{10}$ bis 1 ccm.) Da das Gesamtvolumen, Reaktionsgefäß + toter Raum, etwa 50 ccm betrug, waren die entsprechenden Druckänderungen groß genug, um einwandfreie Messungen zuzulassen.

Reindarstellung der Substanzen.

Das Tetrabrommethan war reinstes Produkt von Merck. Es wurde nochmals gereinigt nach Angaben von A. von Bartal[4]).

Der Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls reinstes Produkt von Merck, wurde wie früher angegeben, behandelt[5]).

Versuche.

Die Versuche hatten zunächst das folgende Ergebnis: Der Sauerstoffverbrauch nach Ende der Reaktion war um weniger als 5% größer als der Gleichung $2\,CBr_4 + O_2 \rightarrowtail 2\,COBr_2 + 2\,Br_2$ entsprach, solange die CBr_4-Konzentration größer als 0.05 Mol/l war. Bei geringerer Konzentration wurde der Reaktionsverlauf offensichtlich komplizierter; denn der Sauerstoffverbrauch war größer.

Um nun die Richtigkeit obiger Bruttoreaktion zu prüfen, wurde nach der Reaktion die Lösung auf Br_2 und $COBr_2$ analysiert. In einer Probe der Lösung wurde das Brom durch Ausschütteln mit einer Jodkalilösung und Titration mit Thiosulfat bestimmt. Der Säuregehalt (HBr aus dem Phosgen) wurde nach Zusatz von Bijodat durch Titration des ausgeschiedenen Jods festgestellt. Eine 2. Probe wurde nach Warder[6]) auf ihren Kohlensäuregehalt bestimmt. Die Ergebnisse sind wie folgt:

1) Zu Beginn des Versuches: Gehalt an CBr_4 $4.7 \cdot 10^{-4}$ Mol CBr_4 und $7.2 \cdot 10^{-4}$ Mol Br_2; nach Ende des Versuches wurden gefunden: $11.2 \cdot 10^{-4}$ Mol Br_2 gegenüber einem theoretischen Wert von $11.9 \cdot 10^{-4}$ Mol und $7.5 \cdot 10^{-4}$ Mol HBr gegenüber

$9.4 \cdot 10^{-4}$ (theoretisch). Die HBr-Werte liegen etwas zu tief. Es ist wahrscheinlich etwas Phosgen entwichen. Sauerstoff-Verbrauch 2.2% über dem theoretischen Wert.

2) Zu Beginn: $5.9 \cdot 10^{-4}$ Mol CBr_4 und $6.4 \cdot 10^{-4}$ Mol Br_2
Nach Ende: $12 \cdot 10^{-4}$ Mol CBr_4 gegenüber $12.3 \cdot 10^{-4}$ Mol Br_2 (Theoret.)
$11.1 \cdot 10^{-4}$ Mol HBr „ $11.8 \cdot 10^{-4}$ Mol HBr „
$6.8 \cdot 10^{-4}$ Mol CO_4 „ $5.9 \cdot 10^{-4}$ Mol CO_2
Sauerstoff-Verbrauch 4.5% über dem theoretischen Wert.

3) Bei einem 3. Versuch wurden einige Prozent weniger CO_2 gefunden, als zu erwarten war.
Es darf also als sicher gelten, daß obige Gleichung, wenn man von den Versuchen mit sehr geringer CBr_4-Konzentration absieht, die Bruttoreaktion im wesentlichen darstellt.

Es wurden nunmehr Versuche bei 0.3° und 14° C. gemacht, hierbei wurden die Konzentrationen des CBr_4, des Br_2 und des O_2 verändert, auch wurde verbrauchte Reaktionslösung zugesetzt, um den Einfluß der Reaktionsprodukte festzustellen.

In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, t die Zeit in Minuten; CBr_4, Br_2, und O_2 die Konzentration der betreffenden Stoffe in Lösung ausgedrückt in Mol/l; QA_{ex} ist die experimentell gefundene Quanten-Ausbeute, QA_{ber} ist die aus der Gleichung:

$$QA_{ber} = \frac{[CBr_4]}{0.11 + \frac{0.06}{[O_2]}[Br_2] + [CBr_4]}$$

von Punkt zu Punkt berechnete Quanten-Ausbeute. Vom Sauerstoff ist außerdem noch der Partialdruck über der Lösung in mm Quecksilber bei Versuchstemperatur angegeben*). In der Gleichung zu der Berechnung der Quanten-Ausbeute wurden die Kon-

*) Es wurde für die Löslichkeit des Sauerstoffs in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Absorptionskoeffizienten von 0.30 gerechnet (Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., S. 696).

zentrationen in Mol/l angegeben. Für den Mehrverbrauch an Sauerstoff — es wurde stets mit 5% gerechnet — wurden Korrekturen angebracht.

Nr. 23

CBr_4 = 0.753
Br_2 = 0.0325
O_2 = 0.01198∼680 mm Hg
T = 14.0° C

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.753		
21.5	0.746	0.74	0.88
44.5	0.740	0.76	0.87

Nr. 20

CBr_4 = 0.1034
Br_2 = 0.034
O_2 = 0.0118 ∼ 671 mm Hg
T = 14.0° C

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.1034	—	—
14.6	0.1015	0.52	0.46
30.9	0.0982	0.54	0.45
*	*	*	*
17.5	0.0900	0.50	0.42
41.4	0.0855	0.45	0.41
66.3	0.0818	0.41	0.39
98.6	0.0769	0.39	0.38
137.0	0.0716	0.37	0.36

Nr. 21

CBr_4 = 0.1045
Br_2 = 0.1175
O_2 = 0.0119 ∼ 675 mm Hg
T = 14.0° C

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.1175		
21.8	0.102	0.38	0.39
50.0	0.0985	0.36	0.38
78.3	0.0954	0.36	0.37
108.3	0.0922	0.34	0.36
133.9	0.0900	0.31	0.35
161.7	*	*	*
218.1	0.0822	0.30	0.33
253.4	0.0786	0.29	0.32

Nr. 19

CBr_4 = 0.206
Br_2 = 0.034
O_2 = 0.0119 ∼ 674 mm Hg
T = 14.0° C

Nr. 27

CBr_4 = 0.203
Br_2 = 0.0325
O_2 = 0.00263∼149 mm Hg
T = 14.0° C

* bedeutet, daß eine Zeitlang ohne Filter belichtet wurde.

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.206	—	—
21.8	0.202	0.65	0.64
71.5	0.193	0.61	0.62
99.6	0.188	0.54	0.61
156.6	0.179	0.48	0.59
182.9	0.175	0.50	0.58
272.8	0.160	0.55	0.55
*	*	*	*
53.0	0.130	0.42	0.47

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.203	—	—
43.2	0.196	0.55	0.55
85.9	0.190	0.42	0.52
110.1	0.187	0.49	0.50
151.5	0.180	0.47	0.48
191.3	0.1735	0.47	0.45
231.4	0.168	0.43	0.43
*	0.143	*	*
25.7	0.139	0.31	0.32

Nr. 22

CBr_4 = 0.1040
Br_2 = 0.01238
O_2 = 0.118 ~ 671 mm Hg
T = 14.0° C

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.1041	—	—
30.7	0.0991	0.52	0.48
56.7	0.0954	0.44	0.47
87.7	0.0912	0.43	0.45
148.0	0.0831	0.42	0.43
180.1	0.0790	0.40	0.40

Nr. 18

CBr_4 = 0.112
Br_2 = 0.240
O_2 = 0.0120 ~ 681 mm Hg
T = 14.0° C

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.112	—	—
73.5	0.1072	0.33	0.335
107.3	0.104	0.30	0.325
137.1	0.1015	0.28	0.32
166.9	0.099	0.25	0.31
195.1	0.0968	0.24	0.305
218.8	0.0952	0.24	0.30

Nr. 24

CBr_4 = 0.105
Br_2 = 0.0325
O_2 = 0.0125 ~ 711 mm Hg
T = 14.0° C

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.105	—	—
20.8	0.1027	0.36	0.47
42.9	0.100	0.355	0.46
66.2	0.0973	0.32	0.45
91.5	0.0946	0.345	0.445
111.0	0.0929	0.30	0.435

Nr. 25

CBr_4 = 0.105
Br_2 = 0.0325
O_2 = 0.0125 ~ 708 mm Hg
T = 14.0° C

$\Sigma\Delta t$	CBr_4	QA_{ex}	QA_{ber}
0.0	0.105	—	—
23.0	0.1025	0.365	0.47
47.7	0.0996	0.33	0.46
75.9	0.0969	0.32	0.45
99.9	0.0946	0.295	0.44
127.9	0.092	0.29	0.43

Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse schwanken um etwa 10%. Das ist teils durch Intensitätsschwankungen des Lichtes, teils durch Meßfehler bedingt. Es mögen auch Einflüsse sein, die sich unserer Kontrolle entzogen haben. Die Versuche zeigen zunächst, daß wir es zwar mit einer zusammengesetzten Reaktion zu tun haben, aber mit einer solchen von geringer Quanten-Ausbeute. Bei den Versuchstemperaturen lag die Quanten-Ausbeute auch bei den höchsten Konzentrationen von CBr_4 noch erheblich unterhalb von 1 Molekül/$h\nu$.

Man sieht ferner (Vers. 20, 21 und 22), daß die Bromkonzentration nur einen geringen Einfluß ausübt, insofern als die Geschwindigkeit mit zunehmenden Bromwerten langsam absinkt. Zu bemerken ist hierbei, daß auch bei den geringsten verwendeten Bromkonzentrationen das Licht nahezu quantitativ (über 95%) absorbiert wurde. Es konnte also stets mit totaler Absorption des wirksamen Lichtes gerechnet werden.

Der Einfluß des Sauerstoffes ist, wenigstens bei Sauerstoffdrucken oberhalb von 100 mm Quecksilber, ebenfalls recht gering (Vers. 19, 27).

Das Reaktionsprodukt $COBr_2$ ist ohne jeden merklichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf, wie aus Versuch 18 hervorgeht, der unter Zusatz einer Lösung mit hohem Gehalt an $COBr_2$ durchgeführt wurde.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird, wie aus allen Versuchen hervorgeht, durch die CBr_4-Konzentration maßgebend beeinflußt, und zwar bei geringen Konzentrationen recht stark, während sie wenigstens bei diesen tiefen Temperaturen mit größer werdenden Konzentrationen immer geringer wird.

Wie Versuche mit Blenden, durch die die Lichtenergie auf einen bestimmten Bruchteil (das 0.3-fache) geschwächt wurde, zeigten, verläuft die Reaktion annähernd proportional der absorbierten Lichtmenge. Der Temperaturkoeffizient ist recht beträchtlich. Die Versuche bei 0° verlaufen etwa 25—30% langsamer als die bei 14° (Vers. 24, 25), wie man aus dem Vergleich

der bei 0^0 gefundenen und mit den für 14^0 berechneten Quanten-Ausbeuten ersieht.

Diskussion der Ergebnisse.

Es muß nun versucht werden, für die oben angeführten Versuchsergebnisse eine Erklärung zu finden, d. h. einen Mechanismus anzugeben, der den Reaktionsverlauf wiederzugeben vermag. Nun muß hier gesagt werden, daß die Gesamtreaktion in allen ihren Einzelheiten sicher recht kompliziert ist; denn wie aus dem zu großen Sauerstoffverbrauch hervorgeht, finden sicherlich neben den durch die Bruttogleichung angegebenen Hauptreaktionen noch Nebenreaktionen statt.

Wir wollen uns deshalb lediglich bemühen, die Hauptreaktion in ihren Grundzügen aufzuklären.

Die Primärreaktion ist durch das verwendete Licht gegeben.

1. $Br_2 + h\nu \longrightarrow Br + Br$

Die hier anschließende Reaktion liegt ebenfalls fest. Es muß notwendigerweise eine Reaktion des Bromatoms mit dem CBr_4 Molekül sein.

2. $Br + CBr_4 \longrightarrow CBr_3 + Br_2$

Hier schließt sich eine Reaktion des Radikals CBr_3 mit Sauerstoff an. Das gebildete Produkt kennen wir nicht genau. Wir wollen es mit Y bezeichnen. Wir können jedoch schon jetzt sagen, daß die Reaktion ziemlich rasch verläuft, da ja der Einfluß der Sauerstoffkonzentration gering ist.

3. $CBr_3 + O_2 \longrightarrow Y$

Da wir ferner einen schwach hemmenden Einfluß des Broms gefunden haben, wird es in geringem Maße noch die folgende Reaktion geben:

4. $CBr_3 + Br_2 \longrightarrow CBr_4 + Br$

die zur Rückbildung von CBr_4 führt, unter gleichzeitiger Bildung des Kettenträgers Br. Da aber Br außer durch Reaktion 2 noch nach 6 verbraucht werden kann, kommt Reaktion 4 einer Hemmung durch Brom gleich.

Da wir gefunden haben, daß die Geschwindigkeit proportional J_{abs} verläuft, so muß ein Kettenträger nach einer Reaktion erster Ord-

nung verschwinden. Wir können diese Reaktion nicht genau angeben, und schreiben deswegen

$$6.\quad Br \rightsquigarrow {}^1/_2Br_2$$

Es fragt sich jetzt, wie es zur Bildung des Bromphosgens kommt. Bromphosgen bildet sich sicher aus Y. Die Quanten-Ausbeute liegt erheblich unter 1 bei den tiefen Temperaturen, bei denen wir arbeiteten, und auf 1 $h\nu$ kommen 2 Br-Atome also auch 2 Y. Da es den Anschein hat, als ob unter unseren Versuchsbedingungen das Maximum der Quantenausbeute bei 1 Molekül pro $h\nu$ liegt, so nehmen wir an, daß die Bildung von $COBr_2$ über 2 Y verläuft.

$$5.\quad 2\,Y \rightsquigarrow COBr_2 + (CBr_4 + 3/2O_2)$$

Wir betonen jedoch, daß wir über den Ablauf von Reaktion 5, zumal uns die Formel von Y nicht genauer bekannt ist, nichts Bestimmtes[1])[7]) aussagen können.

Es steht lediglich fest, daß über die Reaktion 3 und eine weitere Reaktion $COBr_2$ gebildet wird.

Rechnet man das hier angegebene Schema durch, so erhält man:

$$+\frac{d\,[COBr_2]}{dt}\Big/_{J_{abs}} = QA = \frac{[CBr_4]}{k_6k_2 + k_6k_4 \,/\, k_2k_3 \cdot [Br_2] \,/\, [O_2] + [CBr_4]}$$

$$= \frac{[CBr_4]}{k' + k'k'' [Br_2] \,/\, [O_2] + [CBr_4]}$$

Mit geeigneten numerischen Werten erhält man die Form

$$QA = \frac{[CBr_4]}{0.11 + 0.06\,[Br_2] \,/\, [O_2] + [CBr_4]}$$

mit der die Werte für QA_{ber} bestimmt wurden. Man sieht, daß die Gleichung in erster Näherung den Reaktionsverlauf wiederzugeben gestattet.

Es ist durchaus möglich, daß bei anderen Versuchsbedingungen, insbesondere bei hohen Temperaturen, die Reaktion anders verläuft, derart, daß Reaktionen, die bei tiefen Temperaturen unberücksichtigt bleiben können, maßgebenden Einfluß gewinnen.

Es lassen sich aus den beobachteten Reaktionen und den gefundenen Werten für die Geschwindigkeitskonstanten noch einige Folgerungen ziehen.

Zunächst ist es erstaunlich, daß überhaupt eine Reaktion stattgefunden hat. Denn im allgemeinen nimmt man für die C-Br-Bindung einen derartig hohen Wert an[4]), nämlich etwa 60 Kcal, daß Reaktion 2 um etwa 15 Kcal endotherm ist. Die Dissoziationswärme des Broms beträgt bekanntlich 45.2 Kcal.
Nun bleibt für Reaktion 2 höchstens eine Aktivierungswärme von etwa 5 Kcal. Man kommt zu diesem Wert, wenn man annimmt, daß Reaktion 3 und 4 annähernd die gleiche Aktivierungswärme haben, wozu man berechtigt ist, da $k_3/k_4 \sim {}^1/_2$, und die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie völlig der Reaktion 2 zuschiebt. Dieser so erhaltene Wert von 5 Kcal ist naturgemäß ein Maximalwert. Man muß hieraus folgern, daß zum mindesten das erste Bromatom aus dem CBr_4-Verband mit einer Energie von weniger als etwa 50 Kcal abgetrennt werden kann.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der durch Brom sensibilisierten photochemischen Oxydation von Tetrabrom-methan wird in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht.
Bei höherer Konzentration von CBr_4 läßt sich die Bruttoreaktion im wesentlichen durch die Gleichung darstellen:

$$2\,CBr_4 + O_2 \longrightarrow 2\,COBr_2 + 2\,Br_2$$

Die Quanten-Ausbeute der Reaktion liegt auch bei hohen CBr_4-Konzentrationen unterhalb von 1 Molekül pro $h\nu$. Brom wirkt schwach hemmend, Sauerstoff schwach beschleunigend auf die Reaktion. Bromphosgen ist ohne Einfluß. Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 0 und 14° etwa 1.2 je 10°.
Es wird ein Mechanismus aufgestellt, der zu einer Geschwindigkeitsgleichung führt, die den Reaktionsverlauf in erster Näherung wiederzugeben gestattet.

Es läßt sich zeigen, daß sich das erste Bromatom aus dem CBr_4-Molekül mit einer Energie von höchstens 50 Kcal abtrennen läßt.

Teil 2:

Der durch Chlor induzierte Zerfall des Diäthyläthers.

Einleitung.

In vielen Arbeiten der letzten Jahre wurde festgestellt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit gewisser organischer Verbindungen durch die Halogene, besonders durch Jod, beschleunigt wird. Es gibt zwei Deutungen für diese Art von Katalysen, nämlich, die „physikalische" und die „chemische". Die physikalische Theorie ist von Hinshelwood[8]) und Mitarbeitern entwickelt worden, die sich zum großen Teil auf eigene experimentelle Arbeiten stützen. Diese Theorie postuliert, daß das Halogen mit den organischen Molekülen „Komplexe" bildet. Die genaue Zusammensetzung dieser Komplexe ist nicht bekannt, und sie brauchen nicht chemisch isolierbar zu sein. Das wesentliche Kennzeichen dieser Gebilde ist, daß ihr Zerfall in die Endprodukte viel weniger Aktivierungsenergie benötigt als der Zerfall des organischen Moleküls allein. Die Theorie besagt weiter, daß dieser Komplex nicht immer in die Endprodukte der Reaktion zerfällt, er kann auch unter Rückbildung der Ausgangsstoffe zerfallen, entweder von selbst oder durch Stoß mit den Molekülen des Halogens oder der organischen Substanz. Die Gestalt der Geschwindigkeitsgleichung ist abhängig von den Relativgeschwindigkeiten der Reaktionen des Komplexes.
Auf Grund dieser Theorie kann man Geschwindigkeitsgleichungen entwickeln, die formal mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Schumacher[9]) bezweifelt aber, daß dies ein ausreichender Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung ist. Es wäre nämlich möglich, dieselben experimentellen Ergebnisse durch eine Reihe rein chemischer Reaktionen zu deuten.

Als Beispiel ist hier der jodbeschleunigte Diäthylätherzerfall zu nennen. Diese Katalyse wurde von Clusius und Hinshelwood[10]) untersucht. Die Reaktionsprodukte sind für den kata-

lysierten und den nicht katalysierten Zerfall die gleichen wie folgende Bruttogleichung zeigt:

$$(C_2H_5)_2O + [I_2] \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_6 + [I_2]$$
$$\longrightarrow CH_4 + CO + C_2H_6 + [I_2]$$

Die gesamte Jodmenge wird also am Ende der Reaktion wiedergefunden. Hinshelwood deutete diesen Zerfall auf Grund seiner Komplextheorie. Hiernach soll das Jod mit dem Äther einen Komplex bilden, der in Äthan und Acetaldehyd zerfällt. Der Acetaldehyd[11]) bildet darauf mit dem Jod seinerseits einen Komplex, der dann wieder weiter in Methan und Kohlenoxyd zerfällt. Die hieraus abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichungen stimmen mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Faull und Rollefson[12])[13]) ist es nun kürzlich gelungen, zu zeigen, daß der durch Jod beschleunigte Äther- und Acetaldehydzerfall mit Hilfe der chemischen Theorie erklärt werden muß. Diese Forscher, die die Jodkonzentration im Reaktionsgemisch während des Verlaufs der Reaktion auf spektographischem Wege verfolgten, stellten fest, daß bei den Versuchen mit Acetaldehyd bei 400° C. das Jod kurze Zeit nach Beginn der Reaktion verschwand. Es wurde jedoch zurückgebildet und war nach etwa fünf Minuten wieder vollständig vorhanden. Bei den Versuchen mit Äther dauerte es dreißig bis vierzig Minuten, ehe das Jod wieder zurückgebildet wurde.

Das Verschwinden und Wiedererscheinen des Jods kann nur durch chemische Reaktion gedeutet werden. Es gelang Faull und Rollefson für eine Anzahl von „Katalysen" einen Kettenmechanismus anzugeben, der die experimentellen Resultate auch quantitativ wiederzugeben gestattete. Für den durch Zugabe von Jod beschleunigten Ätherzerfall schlagen sie folgendes Schema von:

$$(C_2H_5)_2O + J_2 \longrightarrow C_2H_5J + HJ + CH_3CHO$$
$$CH_3CHO + J_2 \longrightarrow CH_3J + HJ + CO$$
$$RJ + HJ \longrightarrow RH + J_2$$

Über die Chlorkatalyse liegt verhältnismäßig wenig Versuchsmaterial vor. Es ist nur eine Arbeit von Bairstow zu nennen, der fand[14]), daß Chlor den Ätherzerfall beschleunigt. Er fand wei-

ter, daß die Anfangsgeschwindigkeit, in Analogie zu dem durch Jod beschleunigten Ätherzerfall, proportional dem Chlor- und Ätherdruck ist.

Aus der Tatsache, daß auch die Endprodukte der Reaktion den Zerfall von frisch zugesetztem Äther beschleunigten, schließt Bairstow, daß gegen Ende der Reaktion noch elementares Chlor vorhanden ist. Da aber die Anfangsgeschwindigkeit des zugesetzten Äthers niedriger und der Abfall der Zerfallsgeschwindigkeit anders ist wie der des „frischen" Chlor-Äthergemisches, glaubt Bairstow annehmen zu müssen, daß ein Teil des Chlors im Verlauf irgend welcher Reaktionen verschwindet.

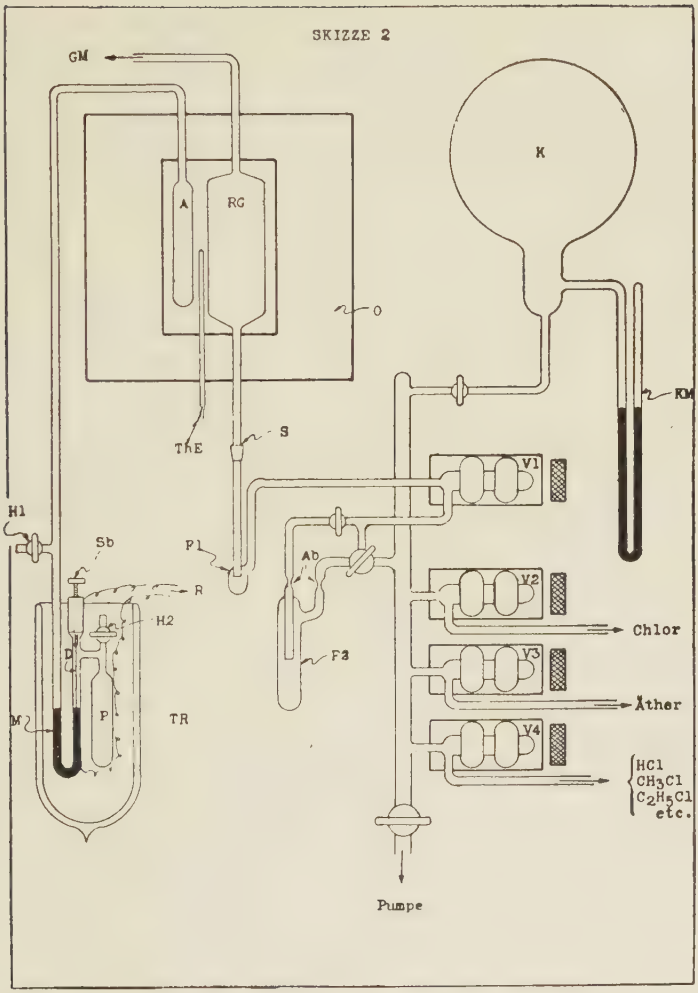
Wäre die Chlorkatalyse auf chemische Reaktionen zurückzuführen — so folgert Bairstow weiter — so würde sich aus dem Chlor Salzsäure bilden müssen, aus der sich bei der Versuchstemperatur von 400° C. kein elementares Chlor mehr zurückbilden kann. Er kommt also zu dem Schluß, daß eine chemische Reaktion ausgeschlossen ist. Dies hält er für einen Beweis dafür, daß es sich hier um eine wahre Katalyse und nicht um einen Zerfall über irgend einen Kettenmechanismus handelt.

Die Angaben von Bairstow schienen uns nicht genügend fundiert zu sein. Wir haben deshalb, zumal wir es für durchaus möglich hielten, daß es sich hier um eine Kettenreaktion handelt, diese Reaktion neu untersucht mit dem Ziel, den Reaktionsmechanismus, so weit es möglich war, aufzuklären.

Apparat.

Skizze 2 zeigt den zu den Versuchen benützten Apparat. Das Quarzreaktionsgefäß RG hatte ein Volumen von 230 ccm. Es war durch eine Kapillare GM mit einem Quarzspiralmanometer und durch den Schliff S mit dem übrigen Teil der Apparatur verbunden. Die Fallen F_1 und F_2 dienten zur Analyse der Reaktionsprodukte. V_1 bis V_4 sind Glasventile nach Bodenstein, V_1 schließt das Reaktionsgefäß gegen die Pumpe und den übrigen Teil des Apparates ab, V_2 bis V_4 dienen zum Einfüllen der Reaktionspartner.

Das Reaktionsgefäß befand sich in dem elektrisch geheizten Ofen O, der mit Diatomit-Steinen isoliert war. Die Temperatur des



Ofens wurde mit Hilfe eines Thermoregulators auf $\pm$ 1° C. konstant gehalten. Hierzu diente ein Luft-Quecksilber-Regulator TR, der außerhalb des Ofens durch Eintauchen in Eiswasser möglichst temperaturkonstant gehalten wurde. Er steuerte durch ein Relais die Zusatzheizung des Ofens. Ein unerwünschtes Kleben der Quecksilbersäule wurde durch einen elektrisch betriebenen Klopfmechanismus verhindert.

Der Kolben K mit dem Manometer KM wurde benutzt, um genau bekannte Mengen Gas in das Reaktionsgefäß einzulassen. Zu dem Zwecke wurde der Kolben mit dem Gas gefüllt, und der Druck an dem Manometer sorgfältig abgelesen. Da Temperatur und Volumen des Kolbens K genau bekannt sind, konnte mit Hilfe des Gasgesetzes die von K in das Reaktionsgefäß gelangte Gasmenge berechnet werden.

Reindarstellung der Gase.

Zur Reindarstellung von Diäthyläther, Acetaldehyd, Acetylchlorid, Äthylchlorid, Äthylenchlorid, Methylalkohol, Methylchlorid und Methylenchlorid wurde von Merck'schen Präparaten ausgegangen. Die Substanzen wurden im Vakuum zweimal langsam destilliert, wobei die Destillationstemperaturen so gewählt wurden, daß der Dampfdruck nie über 40 mm Quecksilber stieg. Zur Verwendung kam jeweils nur die mittlere Fraktion.

Chlorwasserstoff wurde durch langsames Auftropfen von konzentrierter Salzsäure (pro Analyse) auf Phosphorpentoxyd im Vakuum dargestellt und durch Überleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Keten wurde nach dem Verfahren von Hurd u. Cochran[15]) dargestellt, indem Acetondämpfe bei 700° C. durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Rohr geleitet wurden. Das Keten wurde wie vorgeschrieben in einer auf —80° C. gekühlten Falle aufgefangen und durch Vakuumdestillation weiter gereinigt.

Vinylchlorid (Fränkel und Landau) wurde einer Bombe entnommen und durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt.

Formaldehyd wurde durch Erhitzen von Paraformaldehyd nach dem Verfahren von Trautz und Ufer[16]) dargestellt.

Die Versuche.

Der chlorbeschleunigte Ätherzerfall.

Um den Einfluß des Chlors auf den Ätherzerfall zu untersuchen, wurde zunächst eine bestimmte, geringe Menge (ca. 15 mm) Chlor in das Reaktionsgefäß eingelassen und der Druck am Manometer abgelesen. Nachdem Äther zugegeben wurde, zeigte sich, daß dieser (wie schon Bairstow gefunden hatte) zerfiel, während er allein bei der gleichen Temperatur von 400° C. noch beständig ist[8]). Wie auf Seite 27 auseinandergesetzt wird, zeigte sich, daß das Chlor augenblicklich mit der äquimolekularen Menge Äther unter plötzlichem Druckanstieg reagiert. Dementsprechend ist der unmittelbar nach Ätherzugabe abgelesene Druck auch nicht als Summe der Partialdrucke von Äther und Chlor aufzufassen. Man kann also allein aus dem am Manometer abgelesenen Druck die Menge des zugegebenen Äthers nicht richtig berechnen. Diese Tatsache scheint Bairstow nicht bekannt gewesen zu sein.

In den folgenden Versuchen bedeutet T die Temperatur in Grad Celsius, Cl_2 den Chlordruck, Ä den Ätherdruck, Δp den infolge der Chlor-Ätherreaktion beobachteten plötzlichen Druckanstieg. P_{tot} ist der Gesamtdruck und $\Delta p/\Delta t$ die Druckzunahme in mm je Minute. Alle Drucke sind in mm Quecksilber bei der Versuchstemperatur angegeben. $\Sigma\Delta t$ ist die Zeit in Minuten.

Durch Vergleich der Versuche No. 16, 14 und 17 sieht man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Ätherdruck nicht proportional ist. Es ist vielmehr so, daß der Einfluß des Äthers auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration geringer wird.

Versuch 16

T = 383°
Cl_2 = 16.0 mm
Ä = 324.7
Δp = 16.0

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.000	356.7	
1.217	365.8	7.48
2.268	372.7	5.67
3.567	381.7	5.90
5.484	392.2	5.50
7.209	400.4	4.75
9.142	408.8	4.34
11.275	418.1	4.36
13.191	425.9	4.07
15.474	434.8	3.89
17.833	445.7	4.27
19.950	453.7	3.92
22.167	463.1	4.10
25.000	473.4	3.64

Nach 24 Stunden:
Enddruck =870.4 mm
Chlordruck = 0.0
HCl Druck = 24.4

Versuch 14

T = 383°
Cl_2 = 15.7 mm
Ä = 149.0
Δp = 16.0

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.000	180.7	
1.092	188.3	6.96
2.584	195.9	5.09
4.617	204.2	4.08
6.933	212.3	3.50
9.000	219.1	3.29
11.983	227.6	3.18
14.866	235.5	2.77
17.959	244.5	2.56
21.69	253.6	2.50
25.28	261.6	2.23
30.46	272.7	2.14
25.21	282.3	2.02
40.29	291.8	1.87

Nach 24 Stunden:
Enddruck =436.2 mm
Chlordruck = 0.0
HCl Druck = 23.5

Versuch 17

T = 383°
Cl_2 = 15.8 mm
Ä = 41.5
Δp = 15.5

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	72.8	
0.90	75.5	3.00
1.90	78.9	3.40
4.29	82.7	1.38
9.42	88.2	1.07
16.79	93.2	0.679
26.09	98.7	0.592

Nach 24 Stunden:
Enddruck =157.5 mm
Chlordruck = 0.0
HCl Druck =24.0

Versuch 15

T = 383°
Cl_2 = 15.9 mm
Ä = 324.8
Δp = 16.0

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	356.7	
1.18	365.3	7.28
2.15	371.8	6.67
3.23	378.3	6.00
5.15	389.5	5.82
6.64	397.2	5.16
8.76	408.6	5.36
10.28	416.1	4.94
12.28	426.3	5.10
14.11	435.2	4.85
16.06	444.8	4.92
17.97	454.6	5.11
19.78	463.2	4.73
21.71	472.6	4.86
23.39	480.5	4.70

Versuch 10

T = 383°
Cl_2 = 15.5 mm
Ä = 149.0
Δp = 15.6

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	180.1	
1.02	186.6	6.40
2.39	193.1	4.76
3.96	199.5	4.09
6.06	207.2	3.67
8.48	216.5	3.85
11.00	225.7	3.61
12.98	233.3	3.83
14.86	240.3	3.85
17.51	248.9	3.22
20.19	257.1	3.05
23.00	264.9	2.78
26.11	272.7	2.50
29.88	280.5	2.12
35.04	290.3	1.89

Versuch 13

T = 383°
Cl_2 = 15.7 mm
Ä = 41.3
Δp = 15.8

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	72.8	
1.28	77.7	3.81
3.66	82.7	2.11
7.47	89.0	1.61
12.45	94.2	1.06
17.96	99.5	0.96
25.40	104.8	0.818

Was nun den Einfluß des Chlordruckes anbelangt, so zeigen die Versuche Nr. 23, 10 und 21, in denen der Chlordruck im Verhältnis 1 : 6 variiert wurde, daß in Übereinstimmung mit B a i r s t o w die Zerfallsgeschwindigkeit dem Chlordruck annähernd proportional ist.

Versuch 23

T = 383°
Cl_2 = 5.7 mm
Δp = 5.6
Ä = 165.0

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	176.3	
2.58	182.9	2.57
5.92	190.5	2.57
9.533	197.2	1.85
13.12	202.8	1.56
18.98	211.0	1.40
26.15	218.9	1.10
35.50	227.0	0.865
50.83	236.8	0.639
70.38	245.9	0.465

Nach 24 Stunden:
Enddruck =430.5 mm
Chlordruck = 0.0
HCl-Druck = 8.72

Versuch 10

T = 383°
Cl_2 = 15.5 mm
Δp = 15.6
Ä = 149.0

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	180.1	
1.02	186.6	6.40
2.39	193.1	4.76
3.96	199.5	4.09
6.06	207.2	3.67
8.48	216.5	3.85
11.00	225.7	3.61
12.98	233.3	3.83
14.86	240.3	3.85
17.51	248.9	3.22
20.19	257.1	3.05
23.00	264.9	2.78
26.11	272.7	2.50
29.88	280.5	2.12
35.04	290.3	1.89

Enddrucke nicht bestimmt

Versuch 21

T = 383°
Cl_2 = 31.8 mm
Δp = 31.5
Ä = 132.0

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	195.3	
0.68	202.5	10.54
1.68	210.2	7.7
2.88	218.3	6.75
4.28	226.6	5.93
6.02	234.9	4.79
8.23	243.5	3.88
10.60	251.1	3.21
13.90	260.0	2.69
17.68	268.3	2.19
22.61	277.3	1.825
28.55	286.6	1.57
34.55	295.6	1.51
42.83	306.5	1.30

Nach 24 Stunden:
Enddruck =429.6 mm
Chlordruck = 0.0
HCl-Druck = 43.3

Als nächstes erschien es uns zweckmäßig, die katalytische Wirkung der Reaktionsprodukte zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde frischer Äther zu den Reaktionsprodukten zugesetzt. Wie Versuch Nr. 28 zeigt, beschleunigen die Reaktionsprodukte den Ätherzerfall, jedoch nicht so stark wie das Chlor selbst.

Versuch 28

T	= 399°
Cl_2	= 32.4 mm
Ä	= 133.0
Δp	= 32.5

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	197.9	
0.55	208.2	17.65
1.15	215.2	13.30
1.88	225.7	12.90
2.68	233.5	9.78
4.05	242.1	6.30
5.30	250.7	6.88
7.33	259.8	4.47
9.68	268.7	3.78
12.46	278.0	3.34
16.36	287.6	2.46
22.08	300.4	2.24

Enddruck=415.7 mm

Nachdem die bei flüssiger Luft flüchtigen Bestandteile abgepumpt wurden, war der Restdruck 181.2 mm. Dann wurden 174 mm frischer Äther zugegeben. Dieser zerfiel wie folgt:

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.00	355.2	
0.66	360.1	7.34
1.95	367.8	6.00
3.36	375.1	5.16
4.95	382.7	4.80
7.15	391.5	4.00
8.95	398.5	3.89
12.02	409.5	3.58
16.47	422.7	3.18
19.99	433.0	2.92
24.33	445.0	2.68
28.00	453.6	2.45
32.80	464.4	2.25

Enddruck=653.8 mm

Wieder wurden die bei flüssiger Luft flüchtigen Bestandteile abgepumpt. Der Restdruck war jetzt 329.6 mm. Dann wurden wieder 172.4 mm frischer Äther zugegeben und wieder zeigte dieser einen Zerfall:

Σ ft	P_{tot}	Δp ft
6.00	502.0	
6.75	509.5	1.14
16.48	518.3	0.885
20.60	527.8	0.672

Enddruck =804.1 mm
Chlordruck = 0.0
HCl-Druck = 47.0

Diese letzten Ergebnisse stimmen wenigstens formal mit denen von Bairstow überein. Bairstow erklärte jedoch die katalytische Wirkung der Reaktionsprodukte durch die Annahme, daß in den Endprodukten noch elementares Chlor vorhanden war. Dies wurde nun geprüft.

Um die Chlor- und Säuremengen im Reaktionsgemisch zu bestimmen, wurde dieses in der Falle F_2 (siehe Skizze, Seite 19) mit flüssiger Luft ausgefroren. Die Falle wurde dann abgeschmolzen und unter einer Jodkaliumlösung geöffnet. Das Chlor wurde nach Stärkezugabe mit Thiosulfatlösung bestimmt, die Säure nach Zugabe von Bijodat. Die Säurebestimmungen wurden dann potentiometrisch wiederholt. Die zwei so gewonnenen Ergebnisse stimmten immer überein und zeigten dadurch, daß die gesamte vorhandene Säure Salzsäure war.

Um festzustellen, wie schnell das Chlor verschwand, wurde die Reaktion zu verschiedenen Zeiten unterbrochen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1.

Tabelle I.

Versuch	Anfangsdruck		Versuch unterbrochen nach	Analytische Resultate	
	Äther	Chlor		Chlor	Salzsäure
4	150 mm	16.1 mm	48 Stunden	0 mm	25.0 mm
14	149	15.7	15½ „	0	23.5
10	148.2	15.5	65 Minuten	0	19.3
19	149.1	15.8	5½ „	0	20.8
20	149	16.0	½ „	0	17.0

Man sieht also, daß das Chlor vollständig und augenblicklich mit dem Äther reagiert, und

nicht wieder zurückgebildet wird. Die von Bairstow aufgestellte Theorie und alle hieraus gezogenen weiteren Folgerungen sind demnach hinfällig.

Wir untersuchten nunmehr den durch die Reaktion des Chlors mit dem Äther im Augenblick des Zusammentreffens beider Gase bedingten schnellen Druckanstieg. Zu diesem Zweck wurde das Gefäß zuerst mit Chlor von bestimmten Druck gefüllt, und dann aus dem Kolben K (siehe Skizze Nr. 2) Äther in das Reaktionsgefäß eingelassen.

Es zeigte sich, daß der Druckanstieg im Gefäß immer größer war, als man nach der zugegebenen Menge Äther erwarten sollte, wenn man nur eine Substitution nach:

$$(C_2H_5)_2O + Cl_2 = CH_3CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$$

annehmen würde. Die zusätzliche Druckerhöhung entsprach ungefähr der anfangs vorhandenen Menge Chlor (siehe Tabelle II).

Tabelle II.

T = 399° C.

Nr. des Versuchs	Chlordruck	Ätherdruck	Δp	Am Anfang: $\Delta p/\Delta t$
46	15.9 mm	149.3 mm	15.9 mm	10 mm/Min
39	33.2	131.0	33.0	23.5
42	83.8	99.2	66.7	21.6

Da die Druckmessung einige Zeit (ca. 20 Sekunden) erfordert, sind die in Tabelle II angegebenen Werte für p infolge des inzwischen zerfallenen überschüssigen Äthers etwas zu hoch. Abgesehen davon sieht man jedoch, daß jedenfalls bei kleineren Chlormengen (Versuch Nr. 46 und 39) der plötzliche Druckanstieg nahezu gleich dem Anfangsdruck des Chlors ist.

Nach dem auf S. 23 Gesagten sollten sich die Anfangsgeschwindigkeiten bei gleichem Ätherdruck in erster Näherung wie die Drucke des zugegebenen Chlors verhalten. Da in Versuch Nr. 42 jedoch der größte Teil des Äthers bereits durch Reaktion mit Chlor verbraucht ist, ist die Konzentration des überschüssigen Äthers so

gering (ca. 20 mm), daß die geringe Anfangsgeschwindigkeit in diesem Fall erklärt werden kann.

Nach dem bisher Gesagten muß man beim chlorbeschleunigten Ätherzerfall zwischen zwei Hauptreaktionen unterscheiden. Die erste ist die unter Druckzunahme — bei der Versuchstemperatur — unmeßbar schnell verlaufende Reaktion (I) des Äthers mit dem Chlor. Darauf folgt dann der katalysierte Zerfall des überschüssigen Äthers und verschiedener, aus Reaktion 1 stammender Produkte.

Im Folgenden wird zunächst die Reaktion 1 des Chlors mit dem Äther untersucht:

Die Reaktion zwischen Chlor und Äther.

Es ist bekannt, daß Chlor im Dunkeln unterhalb 100° C. die Wasserstoffatome des Äthers nacheinander in folgender Reihenfolge verdrängt[17]):

$$\underset{234}{CHHH} \cdot \underset{51}{CHH} \cdot O \cdot C_2H_5$$

mit wenig Chlor verläuft dann die Reaktion wahrscheinlich wie folgt:

I. $CH_3CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$

Diese Reaktion würde die gefundene Menge Salzsäure erklären, deutet aber noch nicht den augenblicklichen Druckanstieg. Um diesen zu erklären, muß man annehmen, daß der chlorierte Äther zerfällt etwa nach:

II. $CH_3CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_5Cl$

III. $CH_3CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3COCl + C_2H_6$

Um die richtige von diesen zwei Erklärungsmöglichkeiten festzustellen, wurde versucht, die entstandenen Reaktionsprodukte zu isolieren. Ungefähr gleiche Mengen Chlor und Äther wurden also im Reaktionsgefäß gemischt und nach kurzer Verweilzeit ausgefroren. Die Reaktionsprodukte gaben eine positive Silberspiegelreaktion und einen Niederschlag mit 2-4 Dinitrophenylhydrazin in konzentrierer Salzsäurelösung. Der Niederschlag wurde aus Eisessig durch Wasserzusatz sorgfältig umkristallisiert und mikroanalytisch untersucht. Die Verbindung war das 2-4 Dinitrophenyl-

hydrazon des Acetaldehyds (Analyse: 42.73% C und 3.61% H; theoretische Werte des 2-4 Dinitrophenylhydrazons des Acetaldehyds: 42.8% C; 3,57% H).[1])

Die Analyse zeigte also, daß Acetaldehyd eines der Reaktionsprodukte ist. Acetylchlorid wurde nicht gefunden (Acetylchlorid würde im Wasser hydrolysieren unter Bildung von Essigsäure und Salzsäure. Organische Säuren wurden aber nach Wasserzugabe innerhalb der Analysengenauigkeit nie gefunden, wie die Übereinstimmung der massanalytischen und der potentiometrischen Ergebnisse zeigt.) Demnach scheidet Reaktion III aus.

Um zu prüfen, ob ein Zerfall nach II stattfindet, wurde Chlor mit Äther im Reaktionsgefäß gemischt, das Ganze nach kurzer Reaktionsdauer ausgefroren und eine Dampfdruckanalyse gemacht, d. h. es wurde bei steigender Temperatur die Menge der nichtflüchtigen Bestandteile manometrisch gemessen. Um die Zerfallsgeschwindigkeit des überschüssigen Äthers möglichst gering zu halten, wurde der folgende Versuch Nr. 73 bei 350° C. ausgeführt:

Versuch 73

	T	= 350° C.
	Äther	= 156.2 mm
	Chlor	= 73.2
	Δp	= 48.3
	P_{tot}	= 277.7
Nach 5 Minuten	P_{tot}	= 303.5

Der nach etwa 20 Sekunden gefundene Druckanstieg betrug 48.3 mm. Er stieg im Verlauf der folgenden 5 Minuten auf einen nahezu konstanten Endwert von 74.1 mm. Da, wie schon erwähnt, bei 350° C. der überschüssige Äther noch nicht merklich zerfällt, kann man annehmen, daß der nach 5 Minuten gemessene Druckanstieg auf die Chlor-Ätherreaktion zurückzuführen ist. Die gebildeten Reaktionsprodukte, deren Analyse in Tabelle III wiedergegeben ist, werden also neben überschüssigem Äther im wesentlichen nur die Zerfallsprodukte der Chlor-Ätherreaktion enthalten.

[1]) Die Analyse wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung in Heidelberg ausgeführt.

Tabelle III.

	Gefunden	Theoretisch
Flüchtig bei —185°	10 mm	0.0 mm
—140 (HCl)	75.5	73.2
—110	2.1	0.0
— 83 (C_2H_5Cl ; CH_3CHO)	126.0	146.4
— 60 (Äther)	90.0	83.0
	303.6	302.6

Die theoretischen Werte in Tabelle 6 sind berechnet auf Grund der Annahme, daß das Chlor mit dem Äther nach I und II reagiert wie folgt:

$$I+II=IV\quad (C_2H_5)_2O + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$$
$$\longrightarrow C_2H_5Cl + HCl + CH_3CHO$$

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den theoretischen Werten ist gut. Da Gleichung IV auch das Auftreten von Acetaldehyd berücksichtigt, und sowohl den Druckanstieg wie auch die gefundene Salzsäure erklärt, kann sie als Deutung der ersten Stufe des chlorbeschleunigten Ätherzerfalls betrachtet werden.

Die Gleichung IV gilt nur unter der Voraussetzung, daß alles Chlor mit dem Äther reagiert. Es bestände aber noch die Möglichkeit, daß ein Teil des Chlors mit dem gebildeten Acetaldehyd reagiert. Später angegebene Versuche (siehe Seite 33) zeigten nämlich, daß die Chlor-Acetaldehyd Reaktion nach:

$CH_3CHO + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl + CO$ sehr schnell verläuft. Wie man sieht, wird in dieser Reaktion Methylchlorid gebildet. Die entsprechende Fraktion (—110° bis —140° C.) der Dampfdruckanalyse (Tabelle III) zeigt aber, daß sich bei der Chlor-Äther-Reaktion nur sehr wenig Methylchlorid gebildet haben kann. Daraus folgt, daß in einem Chlor-Äthergemisch nur sehr wenig Chlor mit dem sich bildenden Acetaldehyd reagiert.

Die nach Gleichung IV zu erwartende Druckzunahme sollte gleich der Menge des anfangs vorhandenen Chlors sein. Wie der in den Versuchen bei 399° C. am Ende der Reaktion gemessene Druckanstieg zeigt, geht der Zerfall noch weiter. Die einfachste Deutung hierfür ist, daß der gebildete Acetaldehyd, der allein bei dieser

Temperatur beständig ist, unter dem Einfluß der Reaktionsprodukte ebenfalls zerfällt, vermutlich nach[18]):

$$V \quad CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

Es ist allerdings noch möglich, daß ein Teil des Chlors mit dem Acetaldehyd reagiert, und so einen Zerfall verursacht. Die gesamte chemische Reaktion von Chlor mit Äther würde dann etwa so aussehen (Summe von Reaktion IV und V):

$$IV + V = VI \quad (C_2H_5)_2O + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHO + C_2H_5Cl + HCl$$
$$\longrightarrow CH_4 + CO + C_2H_5Cl + HCl$$

Um die Wahrscheinlichkeit eines weitergehenden Zerfalls des nach VI zu erwartenden Acetaldehyds zu prüfen, wurden diesmal Dampfdruck-Analysen der Endprodukte gemacht:

Versuch 71

	T	= 383° C.
	Äther	= 162.4 mm
	Chlor	= 78.0
	Δp	= 61.0
	P_{tot}	= 301.4
Nach 20 Minuten	P_{tot}	= 557.6

In der folgenden Tabelle IV sind die theoretischen Werte unter der Annahme berechnet, daß die Chlor-Ätherreaktion nach VI verläuft, und daß der überschüssige Äther nach VII zerfällt[19]):

$$VII \quad (C_2H_5)_2O \longrightarrow C_2H_6 + CH_4 + CO$$

Tabelle IV.

		Gefunden	Theoretisch
Flüchtig bei	—185° (CO, CH_4)	307.3 mm	324.8 mm
	—140 (HCl)	120.0	78.0
	(C_2H_6)	92.3	84.4
	—110	11.0	0.0
	— 78 (C_2H_5Cl)	8.0	78.0
Nicht flüchtig bei —78°		13.0	0.0
		551.6	565.2

HCl durch Titrieren bestimmt.

Ein Vergleich der gefundenen mit den theoretisch berechneten Werten zeigt nur mäßige Übereinstimmung. Offenbar zerfällt das zunächst gebildete Äthylchlorid weiter.

Nach dem Vorausgehenden scheint zwar der Zerfall des mit dem Chlor reagierenden Äthers klar zu sein. Da aber auch der überschüssige Äther — trotz des gleich zu Anfang verschwindenden Chlors — zerfällt, kann das elementare Chlor nicht der Katalysator sein. Im folgenden wird nun versucht, den eigentlichen Katalysator zu finden.

Der Katalysator.

Beim Ausfrieren der Reaktionsprodukte und anschließender fraktionierter Destillation durch Abpumpen zeigte sich, daß die zwischen —140° und —110° flüchtige Fraktion den Katalysator enthält. Wie Tabelle III zeigt, ist diese Fraktion sehr klein. In dieser Fraktion könnte Methylchlorid vorhanden sein. Dieses mußte daher auf katalytische Wirksamkeit geprüft werden. Das Reaktionsgefäß wurde also mit 30 mm Methylchlorid und 160 mm Äther gefüllt. Die katalytische Wirkung war sehr gering. Bei 399° war die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion nur 0.15 mm pro Minute. Auch Chlorwasserstoff wurde auf katalytische Wirksamkeit geprüft, indem 32 mm HCl mit 162 mm Äther bei 383° C. gemischt wurden. Die Anfangsgeschwindigkeit war jetzt 0.83 mm pro Minute, also nur 7% der Zerfallsgeschwindigkeit einer Mischung von 30 mm Chlor und 160 mm Äther bei gleicher Temperatur. (Siehe Versuch 21, Seite 24).

Da sich als Zwischenprodukt Acetaldehyd bildete, wurde auch seine katalytische Wirkung geprüft — mit negativem Erfolg. Mischt man jedoch Acetaldehyd mit Chlor, so zeigt sich, daß sie unter plötzlicher Druckzunahme reagieren, und daß unter dem Einfluß der Reaktionsprodukte auch der überschüssige Acetaldehyd zerfällt — allerdings mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als neu zugesetzter Äther. (Vergleiche Versuche Nr. 57 und 54).

Versuch 57

T = 383° C.
Chlordruck = 19.3 mm
Acetaldehyddruck = 31.4 „
Δp = 12.6 „

$\Sigma \Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	63.3	—
2.45	68.2	2.00
11.08	72.6	0.497
26.30	76.6	0.336

Enddruck = 81.0 mm
Chlordruck = 0.0 „
HCl-Druck = 16.5 „

Durch Vergleich der Versuche Nr. 54 und 14 sieht man, daß die Reaktionsprodukte der Chlor-Acetaldehydreaktion den Ätherzerfall besser katalysieren als die entsprechende Menge Chlor allein.

Versuch 54

T = 383°
Acetaldehyddruck = 19.3 mm
Chlor = 16.1 „
Δp (nach 5 Min.) = 11.8 „
Äther (zugegeben nach 5 Min.) = 133.7 „

$\Sigma \Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	180.9	
1.45	195.3	9.92
2.25	202.0	8.04
3.60	212.5	7.78
4.75	220.4	6.86
6.13	228.8	6.06
7.80	237.8	5.40
8.92	247.4	4.54
11.14	256.7	4.20
13.36	265.0	3.74
15.98	275.9	3.02
19.73	285.8	2.64

Nach 24 Stunden:
Enddruck = 429.4 mm
Chlordruck = 0.0
HCl-Druck = 17.2

Versuch 14

T = 383°
Chlor = 15.7 mm
Äther = 149.0 „
Δp = 16.0 „

$\Sigma \Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	180.7	
1.09	188.3	6.96
2.58	195.9	5.09
4.617	204.2	4.08
6.933	212.3	3.50
9.00	219.1	3.29
11.98	228.6	3.18
14.866	235.5	2.77
17.96	244.5	2.56
21.69	253.6	2.50
25.28	261.6	2.23
30.46	272.7	2.14

Nach 24 Stunden:
Enddruck = 436.2 mm
Chlordruck = 0.0
HCl-Druck = 23.5

Um die katalytisch wirksame Verbindung zu identifizieren, wurde die Wirkung von Chlor auf Acetaldehyd im folgenden näher untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Reaktionsprodukte des folgenden Versuchs 63 durch Dampfdruckanalyse ermittelt.

Nr. des Versuchs	51	63
Temperatur	383°	383°
Acetaldehyd	20.0 mm	65.3 mm
Chlor	16.2	35.6
Δp = Augenblicklicher Druckanstieg	11.9	24.6
P_{tot}	48.1	125.5
Versuch unterbrochen nach	1/2 Minute	24 Stunden
P_{tot}	48.1	115.1 mm
Chlor	0	0
Salzsäuredruck	17.0	30.1

Die Ergebnisse der Dampfdruck-Analyse sind in Tabelle V zusammengestellt. Die theoretischen Werte wurden dabei unter der Annahme berechnet, daß das Chlor mit dem Acetaldehyd nach Gleichung VII reagiert:

VII. $CH_3CHO + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + CO + HCl$

analog der von Brenschede und Schumacher[19]) gefundenen Reaktion von Brom mit Acetaldehyd. Außerdem wurde angenommen, daß der überschüssige Acetaldehyd nach Reaktion V zerfällt:

V. $CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$

Tabelle V (Versuch 63)

	Gefunden	Theoretisch
Flüchtig bei —185° (CH_4, CO)	103.4 mm	100.9 mm
—135° (HCl)	27.8	35.6
—110° (CH_3Cl)	22.5	35.6
— 80°	0	0
Nicht flüchtig bei —80°	6.3	0
	160.0	172.1

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den theoretisch berechneten Werten ist befriedigend. Da Reaktion VIII auch das Verschwinden des Chlors, den Druckanstieg und die Bildung der Salzsäure ziemlich quantitativ erklärt, kann sie wohl als richtig angenommen werden.

Diese Ergebnisse über die Chlor-Acetaldehyd-Reaktion bringen aber nichts Neues für die Deutung der Ätherkatalyse. Auch hier wurde gefunden, daß nur die zwischen —110° und —140° flüchtige Fraktion den Ätherzerfall katalytisch beschleunigt. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß der Katalysator, der sich im Äther-Chlor-Gemisch bildet, derselbe ist wie derjenige, der sich im Acetaldehyd-Chlor-Gemisch bildet, da sie beide in demselben Temperaturintervall flüchtig sind. Der Katalysator, der auch anscheinend nur in kleinen Mengen vorhanden ist, ist bei unseren Versuchstemperaturen ziemlich beständig, denn die Reaktionsprodukte sind nach 22stündigem Erhitzen auf 383° C. immer noch katalytisch wirksam, wie Versuch 64 zeigt:

Versuch 64

T = 383°

Am Anfang

Acetaldehyddruck	= 65.5 mm
Chlordruck	= 38.2
Δp = Augenbl. Druckanstieg	= 28.8
P_{tot}	= 132.5

Nach 8 Stunden

P_{tot}	= 165.5 mm

Die bei —140° flüchtigen Bestandteile abgepumpt

Restdruck	= 31.7 mm

Nach 22 Stunden (vom Anfang berechnet)

Restdruck	= 35.0 mm
Frischer Äther zugesetzt	= 134.6

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	169.6	
1.73	178.0	4.86
4.25	186.0	3.20
8.50	195.2	2.16
16.15	205.6	1.34

Enddruck	=344.7 mm
Chlordruck	= 0
HCl-Druck	= 1.7

Gerade weil der Katalysator in kleinen Mengen vorhanden ist, ist eine Identifizierung dieser Verbindung sehr schwierig. Es wurden

alle Chlor- und Sauerstoffverbindungen, die überhaupt bei —110° flüchtig sind, auf ihre katalytische Wirksamkeit geprüft.
Tabelle VI zeigt die Liste der geprüften Verbindungen. Die Resultate sind alle negativ.
Wie die Tabelle zeigt, sind Phosgen, Chlormonoxyd und Chlordioxyd die einzigen noch in Frage kommenden Substanzen, die nicht geprüft wurden. Eine solche Prüfung war aber nicht nötig, da sowohl Phosgen[20]) als auch die Chloroxyde[21]) bei unseren Versuchstemperaturen zerfallen und das jeweils entstehende Chlor den Ätherzerfall katalysiert.

Tabelle VI.

Auf katalytische Wirksamkeit wurden folgende Verbindungen geprüft:

a.) Chlor Verbindungen:

CH_3Cl	Methylchlorid
CH_2Cl_2	Methylenchlorid
C_2H_5Cl	Äthylchlorid
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	Äthylenchlorid
$CH_2 : CHCl$	Vinylchlorid
CH_3COCl	Acetylchlorid
HCl	Chlorwasserstoff

b.) Sauerstoff Verbindungen:

CH_3OH	Methylalkohol
CO	Kohlenoxyd
$HCHO$	Formaldehyd
CH_3CHO	Acetaldehyd
$CH_2 : CO$	Keten

Bei —110° flüchtige Verbindungen, die nicht geprüft wurden:

$COCl_2$	Phosgen
Cl_2O	Chlormonoxyd
ClO_2	Chlordioxyd

Ferner wurden folgende Mischungen auf katalytische Wirksamkeit geprüft:

Methylchlorid und Kohlenoxyd
Methylchlorid und Chlorwasserstoff
Methylchlorid und Chlor

Äthylchlorid und Kohlenoxyd
Äthylchlorid und Chlorwasserstoff
Äthylchlorid und Chlor
Formaldehyd und Chlor
Keten und Chlor
Acetaldehyd und Chlorwasserstoff
Methylchlorid und Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff
Äthylchlorid und Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff
Acetaldehyd und Äthylchlorid und Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff.

Überblick und Diskussion.

Wie alle bisherigen Versuche zeigen, wird der Diäthylätherzerfall durch Chlorzusatz beschleunigt. Bairstow's Vermutung, daß elementares Chlor die katalytisch wirksame Verbindung ist, wird durch analytische Untersuchungen widerlegt. Es läßt sich nämlich zeigen, daß das gesamte Chlor mit dem Äther sofort reagiert. In dieser Reaktion bilden sich geringe Mengen irgend einer katalytisch wirksamen Substanz, die den Zerfall des überschüssigen Äthers bewirken.

Der chlorbeschleunigte Ätherzerfall scheint also in zwei Stufen zu verlaufen. In der ersten Stufe reagieren Chlor und der Äther und bilden Chlorwasserstoff, Acetaldehyd und Äthylchlorid. Folgende Gleichung zeigt den Verlauf dieser Reaktion:

$$(C_2H_5)_2O + Cl_2 \rightarrowtail CH_3CHO + C_2H_5Cl + HCl$$

Bei 400° C. ist diese erste Stufe, die wegen Änderung der Molzahl einen Druckanstieg verursacht, sofort durchlaufen.

Die zweite Stufe des Ätherzerfalls ist verwickelter. Der gebildete Acetaldehyd und das Äthylchlorid, sowohl wie der überschüssige Äther, zerfallen. Da diese Substanzen sonst bei dieser Temperatur weitgehend stabil sind, kann dieser Zerfall nur durch das Vorhandensein eines Katalysators verursacht sein. Weder der Chlorwasserstoff, der Acetaldehyd, noch das Äthylchlorid, die sich in der ersten Stufe dieses Zerfalls bilden, zeigen aber einen katalytischen Einfluß. Reaktion V muß also von einer zweiten Reaktion begleitet sein, durch die kleine Mengen einer katalytisch wirkenden Substanz von unbekannter Natur entstehen. Man weiß

von dieser Verbindung nur, daß sie bei 400° C. für längere Zeit ziemlich beständig ist, und daß sie bei —110° C. flüchtig ist.
Alle bekannten Chlor und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, die bei —110° C. flüchtig sind, wurden auf katalytische Wirksamkeit geprüft, aber keine zeigte katalytische Eigenschaften.
Da sich keine einzelne Verbindung als reaktionsfähig erwies, wurden Gemische von verschiedenen Verbindungen auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht. Nur ein Gemisch von Acetaldehyd und Chlor zeigte Erfolg. Weitere Untersuchungen zeigten, daß das Chlor auch hier mit dem Acetaldehyd sogleich reagierte, und daß sich kleine Mengen einer katalytisch wirkenden Substanz bildeten. Diese Substanz war höchstwahrscheinlich dieselbe wie diejenige, die sich beim Entwickeln von Chlor und Äther bildete. Sie war ebenfalls bei —110° C. flüchtig.
Es ist nicht gelungen, die Natur des Katalysators, der den Zerfall des Äthers beschleunigte, zu entdecken. Die eigentliche Deutung des Mechanismus dieser Reaktion bleibt unbekannt. Nach der „chemischen" Theorie könnte man noch immer behaupten, daß diese unbekannte, katalytisch wirkende Substanz mit dem Äther bzw. Acetaldehyd reagiert, und daß weitere Reaktionen die Endprodukte bilden und den Katalysator zurückbilden. Andererseits könnte man auf Grund der Hinshelwood'schen Theorie vielleicht behaupten, daß sich ein Komplex bildet, jedoch besteht dieser Komplex nicht aus Äther und Chlor, wie zuerst vermutet wurde, sondern aus Äther und dem unbekannten Katalysator. Der Komplex zerfällt dann wie üblich in die Endprodukte und den Katalysator.
Der Katalysator muß erst bekannt und seine Wirkung auf Äther untersucht sein, ehe eine endgültige Entscheidung zwischen diesen zwei Erklärungsmöglichkeiten getroffen werden kann.

Zusammenfassung.

1.) Es wurde festgestellt, daß der durch Chlor beschleunigte Ätherzerfall durch folgende Reaktion eingeleitet wird:

$$(C_2H_5)_2O + Cl_2 \rightarrowtail CH_3CHO + C_2H_5Cl + HCl$$

Hierdurch verschwindet das Chlor sogleich und wird später nicht zurückgebildet.

2.) Diese Reaktion ist von einer zweiten Reaktion begleitet, die kleine Mengen einer bei —110° C. flüchtigen, katalytisch wirkenden Substanz bildet. Wahrscheinlich bildet sich dieselbe Substanz bei der Entwicklung von Chlor auf Acetaldehyd.
3.) Dieser unbekannte Katalysator verursacht den Zerfall des Äthers und auch den des Acetaldehyds und Äthylchlorids, die sich durch die Reaktion zwischen Chlor und Äther bildeten. Der Mechanismus dieses weiteren Zerfalls ist unbekannt.
4.) Um den Katalysator zu finden, wurden die verschiedensten in Tabelle VI angegebenen Substanzen und Mischungen auf katalytische Wirksamkeit geprüft. Es zeigte sich, daß nur ein Gemisch von Chlor und Äther katalytische Wirksamkeit besaß.

Teil 3:

Die Reaktion einiger Alkylhalogenide mit Halogenwasserstoffen.

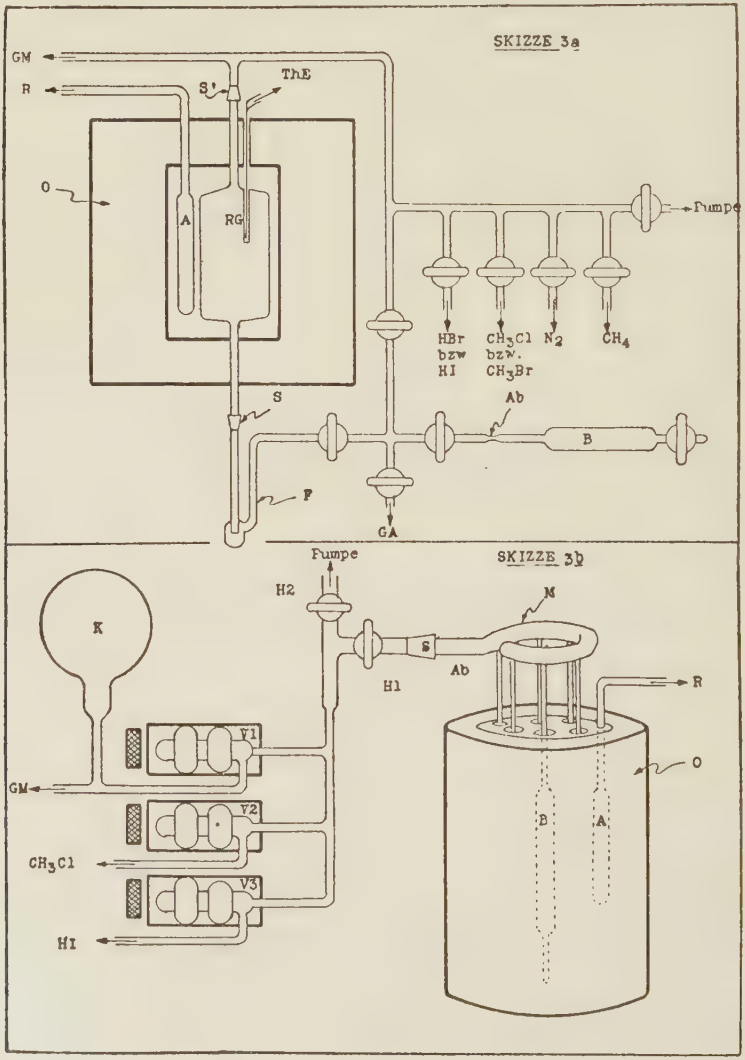
Einleitung.

Die Wirkung des Jodwasserstoffs auf Methyljodid bzw. Äthyljodid und Propyljodid wurde bereits von O g g[22]) untersucht. Er fand, daß bei 300° C. folgende homogene Gasreaktion stattfindet:

$$\text{I.}\quad RJ + HJ \rightarrowtail RH + J_2$$

Diese Reaktion wird durch einen Eigenzerfall des Äthyljodids gestört. Es ist infolgedessen nicht möglich, die homogene bimolekulare Reaktion I genau zu untersuchen. Es schien von Interesse, die Kinetik der analogen Reaktionen des Jodwasserstoffs mit Methylbromid bzw. Methylchlorid, und auch die des Bromwasserstoffs mit diesen Methylhalogeniden zu untersuchen. Wäre eine dieser Reaktionen bimolekular, so hätte man einen für die Reaktionskinetik wichtigen Fund getan; denn bimolekulare Reaktionen zwischen großen Molekülen, die langsam verlaufen, sind nicht bekannt.

Bei diesen Versuchen mußte naturgemäß unterhalb der Zerfalls-Temperaturen der betreffenden Methylhalogenide gearbeitet werden. Steacie und McDonald[23]) zeigten, daß der thermische Methyljodidzerfall oberhalb 450° beginnt. Der Zerfall des Methylchlorids setzt dagegen nach Wiesler[24]) erst bei 500° ein. Über



das Methylbromid waren keine entsprechenden Literaturangaben vorhanden. Es schien daher zweckmäßig, zunächst den thermischen Methylbromidzerfall etwas näher zu untersuchen.

Die Apparatur.

Skizze 3a zeigt die Versuchsanordnung, die für alle Versuche, mit Ausnahme der Methylchlorid-Jodwasserstoff-Reaktion, benützt wurde. Das Hartglas-Reaktionsgefäß RG war durch die Schliffe S_1 und S_2 mit der übrigen Apparatur verbunden. RG, dessen Volumen ungefähr 550 ccm betrug, befand sich in einem elektrischen Ofen O. Ofen und Regulator sind bereits auf Seite 18 beschrieben worden. Die Temperatur, die auf $\pm 1^0$ konstant gehalten werden konnte, wurde mit einem Silber-Konstanten-Thermoelement ThE bestimmt.

Die Handhabung der Apparatur war folgende: Zunächst wurde die erwünschte Ofentemperatur eingestellt. Nach gründlichem Auspumpen wurde dann das Gefäß mit den entsprechenden Reaktionspartnern gefüllt. Die sofort beginnende Reaktion, die unter Druckänderung verläuft, konnte am Quarzspiralmanometer GM zeitlich verfolgt werden. Von Zeit zu Zeit wurden mit Hilfe der Bürette B durch die Falle F hindurch Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Ein Kältebad unter der Falle F sorgte dafür, daß die weniger flüchtigen Bestandteile des Gasgemisches zurückgehalten wurden. Nach dem Abschmelzen bei Ab wurde destilliertes Wasser in die Bürette eingesaugt, und die entstandene Lösung auf Säure und Halogen titriert. Das Gasgemisch konnte aber auch durch GA in eine Hempel'sche Gaspipette gebracht und dort analysiert werden.

Für die Methylchlorid-Jodwasserstoff-Reaktion wurde der in Skizze 3b dargestellte Apparat benützt. Als Reaktionsgefäß dienten sechs Supremaxglas-Kaninchen, von denen jedes ungefähr 40 ccm Inhalt hatte. Supremaxglas wurde benützt, weil es im Gegensatz zu gewöhnlichem Glas auch bei höheren Temperaturen nicht mit Jodwasserstoff reagiert. Die Kaninchen standen durch Kapillaren mit M und dem übrigen Teil des Apparates in Verbindung. Nachdem sie gut evakuiert worden waren, wurden sie durch

Ventil 6 mit dem in K bereiteten Methylchlorid-Jodwasserstoff-Gemisch beschickt. In wachsenden Zeitabständen konnten sie dann bei Ab abgeschmolzen und ihr Inhalt durch Titrieren mit Jodid-Jodatlösung auf Halogen und Säure analysiert werden. Wegen der Möglichkeit einer photochemischen Zersetzung des Jodwasserstoffs, wurde der größte Teil der Apparatur durch Umwickeln mit schwarzem Papier gegen Lichteinfluß geschützt.

Die Reindarstellung der Gase.

Methylbromid und Methylchlorid wurden aus Merck'schen Präparaten durch zweimalige Destillation im Hochvakuum dargestellt. Zur Verwendung kam nur die mittlere Fraktion.

Jodwasserstoff wurde durch Überleiten der Dämpfe einer 66% Jodwasserstoffsäure über Phosphorpentoxyd gewonnen, und nach Ausfrieren mit flüssiger Luft durch weitere Vakuumdestillation gereinigt. Er wurde in flüssiger Luft gekühlt aufbewahrt.

In ähnlicher Weise wurde gasförmiger Bromwasserstoff dargestellt, indem 66% Säure auf Phosphorpentoxyd tropfte, und der dabei freiwerdende Bromwasserstoff zum Trocknen über Phosphorpentoxyd geleitet wurde. Das so gewonnene Produkt wurde zu weiterer Reinigung ebenfalls im Vakuum destilliert.

Der zur Verwendung gelangte Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, und zur Befreiung von Sauerstoff über ein 400° heißes Kupferdrahtnetz geleitet. Anschließend wurde der Wasserdampf durch Waschen mit Schwefelsäure entfernt.

Untersuchungen über den Zerfall des Methylbromids.

Während die einzelnen Versuche mit Methylbromid der gleichen Probe gut reproduzierbar waren, stimmten die Versuche mit Methylbromid verschiedener Proben nur schlecht überein. Methylbromid der Probe 1, z. B., zeigte einen merkbaren Zerfall erst bei 470° C. Methylbromid der Probe 2 zerfiel schon bei 440°, während Methylbromid der Probe 3 sich bereits bei 412° sehr rasch zersetzte. Die Ursache dieser schlechten Übereinstimmung konnte nicht ermittelt werden. Die verschiedenen Proben müssen aber

offenbar noch geringe, wechselnde Mengen von Verunreinigungen enthalten haben, die sich durch die angegebene Reinigung nicht entfernen ließen.

Die im folgenden angegebenen Versuche sind ohne Ausnahme mit der Probe 1 durchgeführt worden. Es bedeuten jedesmal T die Temperatur in Grad Celsius, CH_3Br den Methylbromiddruck, P_{tot} den Gesamtdruck bei der Versuchstemperatur in mm Quecksilber. $\Sigma\Delta t$ ist die Zeit in Minuten und $\Delta p/\Delta t$ die Druckzunahme in mm pro Minute.

Versuch 4a

T = 520°

$\Sigma\Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0.0	314.3	—
1.22	320.7	5.25
2.63	328.1	5.25
3.93	336.6	6.54
5.40	344.2	4.96
6.60	389.3	4.91
8.88	357.8	3.37
11.67	364.8	2.47
16.93	373.2	1.62
23.17	379.9	1.07
35.17	387.8	0.658
49.58	394.3	0.451

Enddruck = 438.2 mm
Druckzunahme = 123.9 „

Versuch 9a

T = 483°

$\Sigma\Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0.0	319.3	—
7.78	325.2	0.758
13.62	330.2	0.856
17.67	334.8	1.135
22.20	340.1	1.175
26.17	345.1	1.260
30.00	349.8	1.228
35.55	354.7	0.883
41.80	360.0	0.848
49.17	364.6	0.623
60.50	369.7	0.450

Enddruck = 449.3 mm
Druckzunahme = 130 „

Die gesamte Druckzunahme betrug stets 40% des Anfangsdruckes, unabhängig von der Versuchstemperatur. Auch zeigten die Proben 1, 2 und 3 darin keinen Unterschied.

Der Zerfall des Methylbromids war stets begleitet von einer geringen Kohlenstoffbildung. Dieser Kohlenstoff schlug sich an der Gefäßwand nieder. Versuche in Gefäßen mit anfänglichem C Belag zeigten aber, daß er keinen Einfluß auf die Reaktion ausübt (siehe weiter unten den Einfluß der Oberfläche).

Die Zusammensetzung der gasförmigen Reaktionsprodukte ist aus Tabelle 2 zu ersehen. Sie ist je nach Versuchstemperatur verschieden:

Tabelle VII.

Versuch Nr.	3a	9a
Temperatur	520°	483°
Anfangsdruck Methylbromid	312.9 mm	319.3 mm
Enddruck	438.0	426.8
Analyse der Endgase:		
HBr	64%	67.3%
CH_4	36%	24.7
H_2	0	8.0
C_2H_6, etc.	0	0
Freies Halogen	0	0
Ungesättigte Verbindungen	0	0

Diese Analysen zeigen, daß nur ungefähr 65% vom Anfangs-Brom als Bromwasserstoff wiedergefunden werden. Der Rest muß in einem weiteren Reaktionsprodukt enthalten sein, das sich nach jedem Versuch in der gekühlten Falle F niederschlug. Es war eine rote Flüssigkeit, die sich bei Zimmertemperaturen leicht abpumpen ließ.

Einfluß der Oberfläche.

In den Versuchen 21a und 19a wurde die Oberfläche des Reaktionsgefäßes durch Einfüllen von Hartglasröhren auf das Fünffache vergrößert. Ein Vergleich mit Versuch 4a und 9a zeigt, daß dadurch nur eine geringe Geschwindigkeitserhöhung erzielt wird.

Versuch 21a

T = 520°

$\Sigma\Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0.0	317.5	—
1.03	322.4	4.75
1.90	327.3	5.63
2.66	332.0	6.18
3.50	338.1	7.26
4.25	343.8	7.60
4.92	348.5	7.00
5.75	353.7	6.27
6.83	359.6	5.46
7.97	364.3	4.12
9.50	370.0	3.72
11.28	375.0	2.80
13.55	380.0	2.33
15.85	384.4	1.78

Enddruck = 451.1 mm
Druckzunahme = 123.1 „

Versuch 19a

T = 520°

$\Sigma\Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0.0	316.9	—
4.00	321.2	1.075
9.13	325.9	0.915
14.50	331.6	1.060
18.67	336.6	1.200
21.95	341.1	1.370
25.20	345.7	1.410
29.25	351.0	1.130
34.00	356.5	1.15
38.40	360.8	0.976
43.81	365.1	0.790

Enddruck = 440.0 mm
Druckzunahme = 123.1 „

Einfluß von Zusatzgasen.

Um den Einfluß der Reaktionsprodukte festzustellen, wurde zu den Endprodukten eines Versuchs neues Methylbromid zugesetzt. Die Ergebnisse zeigt Versuch 11a:

Versuch 11a

T = 520°

$\Sigma\Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0.0	164.7	—
1.71	168.8	2.40
4.08	177.1	3.50
5.42	181.7	3.43
8.50	186.7	2.40
11.09	191.1	1.70
14.42	195.2	1.23

Enddruck = 230.5 mm

Hierzu wurden 169.2 mm frisches Methylbromid zugesetzt, und der weitere Zerfall gemessen:

$\Sigma\Delta t$	CH_3Br	$\Delta p/\Delta t$
0.0	399.7	—
2.00	404.1	2.20
4.22	408.7	2.07
8.98	313.6	1.03
13.62	317.9	0.925
19.05	321.9	0.73

Man sieht hieraus, daß die Reaktionsprodukte den Zerfall von Methylbromid verlangsamen. Um den spezifischen Einfluß der einzelnen Bestandteile der Reaktionsprodukte auf den Zerfall zu ermitteln, wurden weitere Versuche angestellt. Es zeigte sich, daß ein Zusatz von Methan den Zerfall etwas hemmte; Bromwasserstoff zeigte einen gleichgerichteten, aber etwas größeren Einfluß als Methan. Versuche 24a und 25 a, siehe nächste Seite, vergleichbar mit Versuch 21a, Seite 44. Die Verlangsamung durch reinen Bromwasserstoff und reines Methylbromid ist groß genug, um die Hemmung durch die Reaktionsprodukte zu erklären.

Methan Einfluß

Versuch 24a

T	=	520°
Große Oberfläche		
CH_3Br	=	321.4 mm
CH_4	=	217.1 „
P_{tot}	=	538.5 „

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	538.5	—
1.20	544.3	4.83
2.12	548.4	4.45
3.00	552.8	5.00
3.93	557.6	5.16
4.72	561.4	4.81
5.67	565.6	4.42
6.95	570.3	3.67
8.33	574.5	3.04
9.83	578.4	2.60
12.37	583.5	2.01
14.95	588.8	2.05
19.40	594.5	1.23
24.63	600.9	1.22
30.05	605.2	0.792

Enddruck = 673.3 mm
Druckzunahme = 134.8 „

Bromwasserstoff Einfluß

Versuch 25a

T	=	520°
Große Oberfläche		
HBr	=	218.8 mm
CH_3Br	=	322.0 „
P_{tot}	=	540.8 „

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	540.8	—
1.33	545.4	3.46
2.38	549.9	4.76
3.50	554.9	4.01
4.62	559.0	3.66
5.90	562.9	3.60
7.55	568.4	2.90
8.87	572.1	2.80
10.55	576.3	2.50
12.67	581.0	2.22
15.25	585.6	1.78
18.05	589.6	1.43
21.58	594.5	1.39
27.05	606.1	1.02
32.82	611.1	0.866

Enddruck = 673.0 mm
Druckzunahme = 132.2 „

Es schien noch von Interesse, den Einfluß eines internen Gases zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde Stickstoff zugesetzt. Die Ergebnisse von Versuch 28a zeigen, daß der Methylbromidzerfall hierdurch nicht gestört wird, denn die Geschwindigkeit stimmt im wesentlichen mit denen in Versuch 21a, Seite 44, überein.

Versuch 28a

T	=	520°
Große Oberfläche		
CH_3Br	=	318.8 mm
N_2	=	217.7 „
P_{tot}	=	536.5 „

$\Sigma\Delta t$	P_{tot}	$\Delta p/\Delta t$
0.0	536.5	—
1.20	543.1	5.5
2.10	546.8	5.22
2.93	553.1	6.39
3.62	557.7	6.66
4.33	562.2	6.34
5.17	567.4	6.19
5.92	571.9	6.00
6.83	576.6	5.16
7.93	581.1	4.09
9.20	585.8	3.70
10.83	590.7	3.04
13.67	596.7	2.11
17.10	601.2	1.37
25.30	606.0	1.14
30.25	610.0	0.80

Enddruck	=	668.9 mm
Druckzunahme	=	132.4 „

II. Reaktion zwischen Methylbromid und Bromwasserstoff.

Nachdem in den vorangehenden Versuchen festgestellt wurde, daß der Eigenzerfall des Methylbromids (Probe 1) erst oberhalb 470° merklich wird, sollte nun die Frage entschieden werden, ob unterhalb dieser Temperatur Methylbromid und Bromwasserstoff in irgend einer Weise miteinander reagieren. Es zeigte sich, daß keine solche Reaktion stattfand (unter Verwendung von Probe 1). Die Titration einiger Versuche ergab, daß kein freies Halogen gebildet wurde, und daß die gefundene Säure mit der Anfangssäure quantitativ übereinstimmte. Eine Veränderung des Reaktionsgemisches war auch nach mehreren Stunden nicht nachzuweisen.

III. Reaktion zwischen Methylchlorid und Bromwasserstoff.

Auch Methylchlorid und Bromwasserstoff zeigten keine Reaktion unterhalb der Zerfallstemperatur des Methylchlorids (ungefähr 520°). Oberhalb dieser Temperatur schien die Anwesenheit von Bromwasserstoff den Methylchloridzerfall zu beschleunigen.

IV. Reaktion zwischen Methylchlorid und Jodwasserstoff.

Methylchlorid und Jodwasserstoff reagieren dagegen weit unterhalb ihrer Zerfallstemperaturen miteinander mit meßbarer Geschwindigkeit. In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, daß beim Erhitzen des Gasgemisches auf 325° C. nach kurzer Zeit die Farbe des Jods auftrat. Der Druck blieb während der Reaktion konstant, diese verläuft also ohne Änderung der Molzahl. Zur Analysierung der Reaktionsprodukte wurde zunächst das Jod in der auf —80° gekühlten Falle F (Skizze 3a) von den übrigen Gasen abgetrennt, und titriert. In dem Rest war kein Halogen weiter vorhanden. Es entsteht also kein freies Chlor. Die Restgase enthielten Methan und Chlorwasserstoff neben unverbrauchtem Methylchlorid und Jodwasserstoff.

Es war zu vermuten, daß die Reaktion nach dem Schema:

$$CH_3Cl + 2\,HJ \longrightarrow CH_4 + J_2 + HCl$$ verläuft.

Um dies zu prüfen, mußte nachgewiesen werden, daß die Reaktionsprodukte in genau stöchiometrischen Mengen entstehen. Diese Aufgabe war jedoch in der Apparatur 3a nicht durchzuführen. Die exakte Bestimmung des Jods, das sich zum Teil in den Zuleitungsrohren kondensierte, bereitete Schwierigkeiten. Die Versuche wurden daher in der in Skizze 3b dargestellten Apparatur fortgesetzt. Hier fand die Reaktion in einer ganzen Anzahl Kaninchen aus Supremaxglas statt. Zur Analyse des Reaktionsgemisches wurde in bestimmten Zeitabständen jeweils eines derselben abgeschmolzen und aus dem Ofen entfernt. Der Inhalt wurde auf Säure und Jod titriert. Dieses Verfahren erwies sich auch zur Untersuchung des zeitlichen Fortgangs der Reaktion als vorteilhafter als das Entnehmen der Proben aus dem Reaktions-

gefäß RG in der Apparatur der Skizze 3a. Es zeigte sich, daß die stattfindende Bruttoreaktion auf das Genaueste dem oben angegebenen Schema entspricht. War eines der Ausgangsprodukte zu Beginn der Reaktion im Überschuß, so wurde diese Menge am Ende derselben neben den Reaktionsprodukten unverändert wiedergefunden. Irgendwelche Nebenreaktionen finden also nicht statt. Die Endprodukte reagieren auch nicht mit den Ausgangsprodukten.

Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion.

Um die Reaktion auf ihre Homogenität zu prüfen, mußte das Verhältnis: Oberfläche zu Volumen vergrößert werden. Zu diesen Zweck wurde eines der Kaninchen mit Supremaxglas-Rohren gefüllt. Die Oberfläche wurde dadurch verdreifacht. Wie die nachfolgende Tabelle 8 zeigt, erreicht der Umsatz bei vergrößerter Oberfläche fast den doppelten Wert*).

Tabelle VIII.

Versuch Nr.		24	25
Anfangsdrucke (bei Ofentemperatur)			
Methylchlorid		59.3	51.3
Jodwasserstoff		212.0	191.0
		271.3	242.3
Reaktionszeit in Minuten		14	19.5
Temperatur		325°	325°
Analyse der Endprodukte			
Bei normaler Oberfläche,	Joddruck	8.0 mm	17.5 mm
	% Umsatz	13.5%	34 %
Bei großer Oberfläche,	Joddruck	16.2 mm	29.5 mm
	% Umsatz	27.4%	57.5%

$$\% \text{ Umsatz} = \frac{\text{mm } I_2 \text{ (gefunden)} \times 100}{\text{mm Methylchlorid (am Anfang)}}$$

*) Ein Vergleich zwischen den %-Umsatz-Werten in verschiedenen Kaninchen ein und desselben Versuches ist deshalb statthaft, weil die Reaktion ohne Druckänderung verläuft und daher ein Ueberströmen der Gase von einem Gefäß zum anderen durch die kapillaren Zuleitungen kaum möglich ist. Experimentell wurde gefunden, daß in verschiedenen normalen Kaninchen eines Versuches die %-Umsatz-Werte zu gleichen Zeiten zwar auch voneinander differieren, aber nur so wenig, daß der Einfluß der vergrößerten Oberfläche in den beiden gefüllten Kaninchen unverkennbar ist.

In Versuch 24 ist der Umsatz nach 14 Minuten 27.4% gegenüber 13.5% im normalen Gefäße, in Versuch 25 ist er nach 19.5 Minuten 57.5% gegenüber 34%. Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Methylchlorid ist also heterogen.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß der Reaktionsverlauf von Versuch zu Versuch schlecht reproduzierbar war. Es bildete sich immer an der Wand ein leicht braun gefärbter Beschlag (Kohlenstoff?), der nur durch Ausglühen im Sauerstoffstrom entfernt werden konnte. Da die Beschaffenheit der Wand erfahrungsgemäß großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, so ist durch den beobachteten Kohlenstoffbeschlag die schlechte Reproduzierbarkeit hinreichend erklärt.

Der von Versuch zu Versuch zunehmende Wandbelag, beeinflußt die Geschwindigkeit in ganz bestimmter Weise. Das zeigen die zwei aufeinander-folgenden Versuche 29 und 30, die als Beispiel angeführt sein mögen, sehr deutlich. In ihnen bedeuten T die Temperatur in Grad Celsius, CH_3Cl den Methylchloriddruck, HJ den Jodwasserstoffdruck, J_2 den Joddruck, P_{tot} den Gesamtdruck in mm Quecksilber bei Versuchstemperatur. $\Sigma\Delta t$ ist die Zeit in Minuten und $\Delta p/\Delta t$ die Druckzunahme in mm pro Minute.

Versuch 29

T	=	325°
CH_3Cl	=	112.8 mm
HJ	=	189.8 „
P_{tot}	=	302.6 „

$\Sigma\Delta t$	J_2	$\Delta p/\Delta t$
0.0	0.0	—
6.83	0.41	0.06
11.25	2.04	0.35
19.0	4.80	0.36
32.25	28.8	1.81
47.0	36.1	0.495
123.	67.7	0.416

Versuch 30

T	=	325°
CH_3Cl	=	114.3 mm
HJ	=	192.0 „
P_{tot}	=	306.3 „

$\Sigma\Delta t$	J_2	$\Delta p/\Delta t$
0.0	0.0	—
6.0	0.60	0.10
10.5	2.76	0.48
18.50	8.76	0.75
32.0	30.6	1.62
45.0	35.6	0.40
95.	54.3	0.37

Beide Versuche zeigen gemeinsam eine Induktionsperiode, ein Maximum der Geschwindigkeit und ein nachfolgendes stetiges Ab-

sinken derselben bis zum Ende. Betrachten wir den Gesamtverlauf in den beiden Versuchen, so gibt sich eine Zunahme der Geschwindigkeit in 30 gegenüber 29 zu erkennen.

Wurde dagegen nach einer Reihe von Versuchen der Kohlenstoffbelag des Gefäßes durch Ausglühen im Sauerstoffstrom entfernt, so trat eine starke Verringerung der Geschwindigkeit in dem nachfolgenden Versuch ein. Das möge Versuch 28 (vor dem Ausglühen) und 29 (nach dem Ausglühen) zeigen:

Versuch 28			Versuch 29		
T	=	325°	T	=	325°
CH_3Cl	=	110.6 mm	CH_3Cl	=	112.8 mm
HJ	=	188.0 „	HJ	=	189.8 „
P_{tot}	=	298.6 „	P_{tot}	=	302.6 „

$\Sigma\Delta t$	J_2	$\Delta p/\Delta t$	$\Sigma\Delta t$	J_2	$\Delta p/\Delta t$
0.0	0.0	—	0.0	0.0	—
6.83	1.41	0.215	6.83	0.41	0.06
11.33	11.78	2.30	11.25	2.04	0.35
17.83	20.55	1.00	19.0	4.80	0.36
30.5	27.1	0.575	32.25	28.8	1.81
44.83	31.7	0.322	47.0	36.1	0.495
87.0	50.6	0.446	123.	67.7	0.416

Nach diesen Ergebnissen erschien es aussichtslos, durch weitere Versuche einen Einblick in den Mechanismus der heterogenen Reaktion zu erlangen.

V. Reaktion zwischen Methylbromid und Jodwasserstoff.

Methylbromid reagiert ebenfalls mit Jodwasserstoff. Die Reaktion verläuft unter Druckerhöhung. In einem Versuch wurden zum Beispiel 210 mm Jodwasserstoff und 210 mm Methylbromid gemischt und auf 350° erhitzt. Nach drei Stunden war der Gesamtdruck auf 460 mm gestiegen (ca. 10% Erhöhung). Die Endgase enthielten 130 mm Methan, 100 mm Jod, 140 mm Halogenwasserstoff, und 90 mm Restgas, das nicht analysiert wurde. Auch hier wurde Kohlenstoff gebildet.

Diese Reaktion, die offenbar sehr kompliziert ist, wurde nicht weiter untersucht.

Zusammenfassung.
Der thermische Zerfall von Methylbromid wurde untersucht. Verschiedene Proben Methylbromid zeigten verschiedene Zerfallstemperaturen, und zwar lag die Temperatur des Anfangszerfalls in dem verhältnismäßig großen Intervall zwischen 400° und 500°. Diese Tatsache konnte nur durch das Vorhandensein variierender Mengen katalytisch wirkender Verunreinigungen gedeutet werden, da der Zerfall sich als homogen erwies. Als Zerfallsprodukte bildeten sich Methan, Bromwasserstoff, Kohlenstoff, und bei tieferen Temperaturen in geringen Mengen, Wasserstoff. Der Zerfall wurde durch das Vorhandensein der Reaktionsprodukte, sowohl wie durch Bromwasserstoff oder Methan allein, verlangsamt, während Stickstoff ohne Einfluß war.
Die Wirkung von Bromwasserstoff auf Methylbromid wurde unterhalb der Zerfallstemperatur von Methylbromid untersucht. Es fand keine Reaktion statt.
Es zeigte sich weiter, daß auch Bromwasserstoff und Methylchlorid nicht unterhalb der Zerfallstemperatur des Methylchlorids (ca. 500°) reagierten.
Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Methylchlorid verläuft nach: $CH_3Cl + 2\,HJ \longrightarrow CH_4 + HCl + J_2$
Sie ist im Gegensatz zur Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Methyljodid heterogen. Es ist wahrscheinlich, daß sie wie diese in mehreren Stufen verläuft.
Die Reaktion zwischen Jodwasserstoff und Methylbromid erwies sich als recht kompliziert und wurde nicht näher untersucht.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1936 bis Dezember 1937 im „Institut für physikalische Chemie“ der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H.-J. Schumacher ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die ständige Förderung meiner Arbeit und das ihr entgegengebrachte Interesse zu großem Dank verpflichtet.

Literatur-Verzeichnis.

1) H.-J. Schumacher, Ztschr. Elektrochem. 42, 522 (1936).
2) H. Gaffron, Biochem. Ztschr. 264, 251 (1936); E. J. Bowen und F. Steadman, Jl. Chem. Soc. London 1934, 1088.
3) H. J. Bächström, Ztschr. Physik. Chem., B, 25, 99 (1934).
4) Chem.-Ztg. 29, 377 (1905).
5) D. Sundhoff und H.-J. Schumacher, Ztschr. physik. Chem. B, 28, 24 (1935).
6) Ztschr. analyt. Chem. 21, 102 (1892).
7) H.-J. Schumacher, Angew. Chem. 49, 613 (1936).
8) S. Bairstow und C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London, A 128.
9) H.-J. Schumacher, Trans. Electrochem. Soc. LXXX 1937.
10) K. Clusius u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London, A 128, 88 (1930).
11) K. Clusius u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London, A 128, 82 (1930).
12) R. F. Faull u. G. K. Rollefson, J. A. C. S. 58, 1755 (1936).
13) R. F. Faull u. G. K. Rollefson, J. A. C. S. 59, 625 (1937).
14) S. Bairstow, Trans. Faraday. Soc. XXIX 1227 (1937).
15) Hurd u. Cochran, J. A. C. S. 45, 515 (1923); Auch 47, 1427 (1925).
16) Trautz u. Ufer, Jl. Prakt. Chem. 113, 105 (1926).
17) Beilstein, Präger, Jacobson „Organische Chemie" System 21.
18) Hinshelwood u. Hutchinson, Proc. Roy. Soc. London A 111, 380 (1926).
19) W. Brenschede u. H.-J. Schumacher, Ber. Chem. Ges. 70, 453 (1937).
20) Bodenstein u. Plaut, Ztschr. physik. Chem., 110, 399.
21) Gmelin „Handbuch der Anorganischen Chemie", 8te Ausgabe.
22) Ogg, J. A. C. S. 56, 526 (1936).
23) E. W. R. Steacie u. R. D. McDonald, Can Jl. Res. 10, 591 (1934).
24) K. Wiesler, Chem.-Ztg. 52, 182 (1928).

LEBENSLAUF.

Am 3. August 1907 wurde ich in West Hoboken, New Jersey (U. S. A.) als Sohn des Restaurateurs Herman F. Meißner geboren. Nach Besuch der „Grade School" trat ich 1921 in die „Stevens Preparatory School" in Hoboken ein, und legte hier im Juni 1925 die übliche Schlußprüfung ab. Im September des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge, Massachusetts. Nach 4jährigem Studium erwarb ich hier im Juni 1929 den Grad eines Bachelor of Science, und im Juni 1930 den Grad des Master of Science. Darauf ging ich zur Industrie und wurde Assistent beim Vizepräsident der Abteilung „Research and Development" der Commercial Solvents Corporation in Neu York. Nach weiteren zwei Jahren wurde mir ein „Dupont Fellowship in Business and Engineering Administration" an dem Massachusetts Institute of Technology angeboten. Ich verließ deshalb meine Stellung für ein Jahr, um hier auf dem betriebs-wissenschaftlichen Gebiet zu arbeiten. Daraufhin kehrte ich in meine alte Stellung zurück, verließ diese jedoch im Juli 1934 und ging als „Instructor in Business and Engineering Administration" zum Massachusetts Institute of Technology. Zu meiner weiteren wissenschaftlichen Ausbildung reiste ich dann im September 1936 nach Deutschland, um hier den Doktor-Grad zu erwerben. Ich arbeitete von November 1936 bis Ende 1937 am Physikalisch-Chemischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-J. Schumacher über die Kinetik homogener Gasreaktionen.

Herman P. Meißner.